I.

Untersuchungen über die Haftfestigkeit organischer Radikale am Stickstoff

II.

Untersuchung über die Einwirkung von Formaldehyd und Salzsäure auf ortho-substituierte Phenoläther und die entsprechenden cyklischen Aether

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Hermann Spänig
aus Mainz

1936

Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen.

Referent: Professor Dr. J a n d e r.

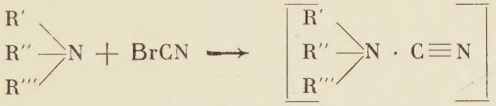
Tag der mündlichen Prüfung: 6. April 1936.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

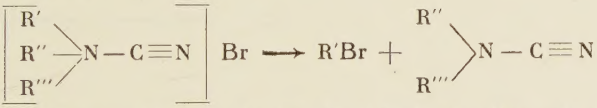
Die nachfolgende Arbeit setzt sich aus zwei Teilen zusammen. Der eine hat Versuche zum Gegenstand, die auf dem Gebiete der Haftfestigkeitsbestimmung von organischen Resten am Stickstoff liegen, während der zweite sich mit der Einführung von CH_2Cl-Gruppen mit Formaldehyd und Salzsäure in aromatische Verbindungen befaßt.

Eine der am leichtesten ausführbaren Methoden, welche erlaubt die Bindungsfestigkeit von Resten am organischen Stickstoff, in relativer Weise zu bestimmen, ist diejenige, welche zugleich auch die älteste ist und vor mehr als dreißig Jahren in die Chemie von J. von Braun eingeführt wurde. Sie besteht darin, daß ein tertiäres Amin, in welchem mindestens zwei verschiedene Reste an dem Stickstoff gebunden sind, mit Chlorcyan oder, was in der Ausführung bequemer ist, mit Bromcyan behandelt wird. Ein so gemischtes Amin, z. B.:

reagiert in der Weise, daß sich zuerst durch Anlagerung eine Verbindung von quartärem Salzcharakter bildet

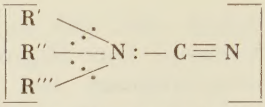


und diese dann sich außerordentlich leicht schon ohne wesentliche Temperaturerhöhung so spaltet, daß nach der Gleichung ein zweifach substituiertes Derivat des Cyanamids und ein Alkylbromid entsteht.



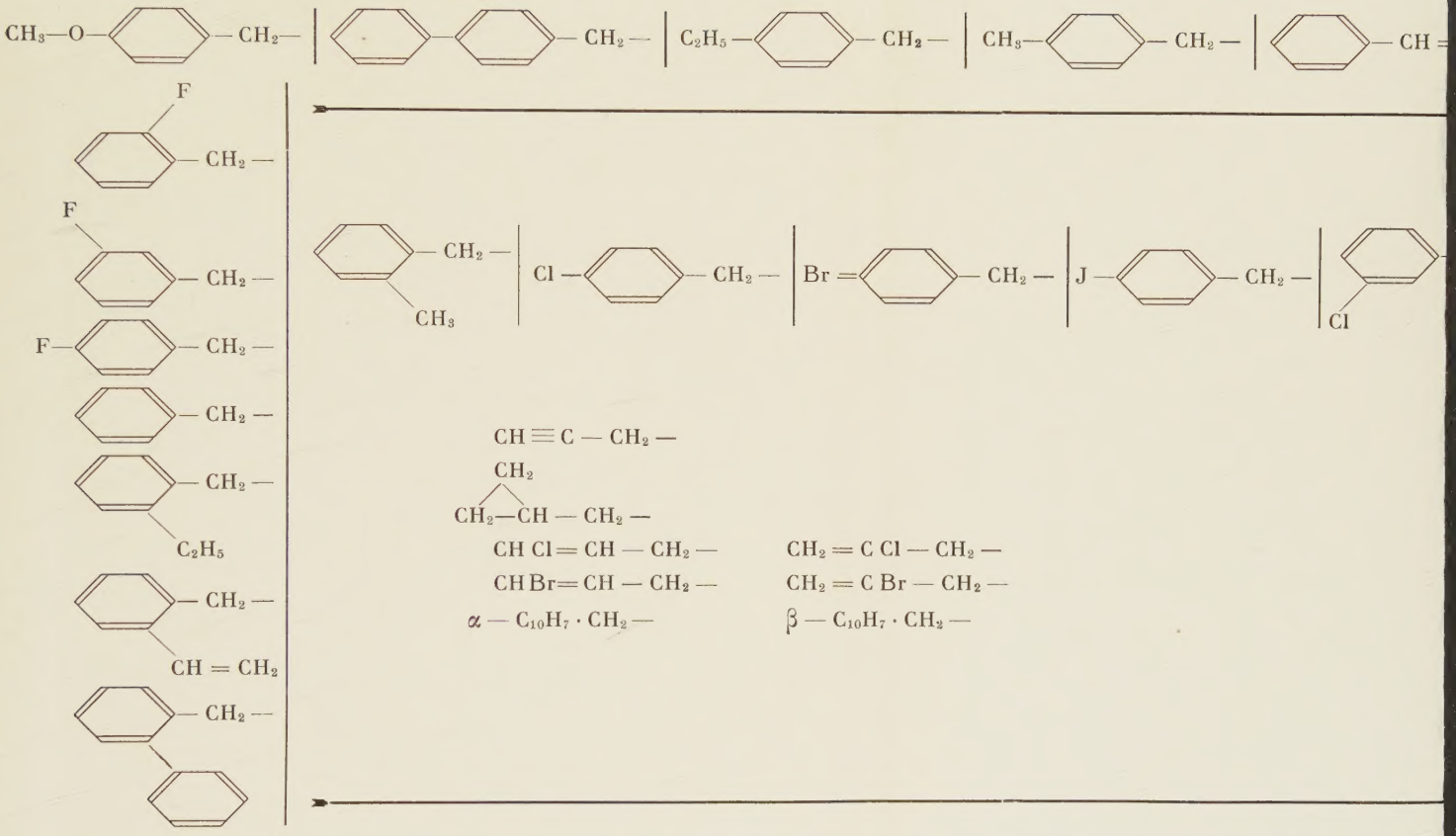
Es ist klar, daß dasjenige Radikal als Bromid erscheint, welches am wenigsten fest an den Stickstoff gebunden ist. Die Frage, welche konstitutionellen Bedingungen nötig sind, um eine sehr feste oder sehr lockere Bindung am Stickstoff zu bedingen, ist, vom Standpunkt der gewöhnlichen Valenzlehre aus, kaum zu beantworten. Man dringt etwas tiefer in die Materie hinein, wenn man die modernen Vorstellungen von der Anordnung der Elek-

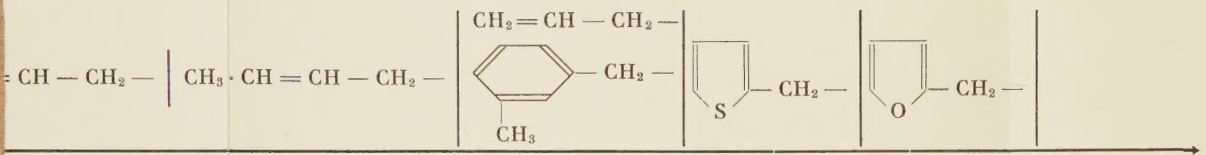
tronen im Molekül zu Hilfe nimmt, und von diesem Standpunkt aus ist zu erwarten, daß in einer primär gebildeten quartären Bromcyanverbindung,

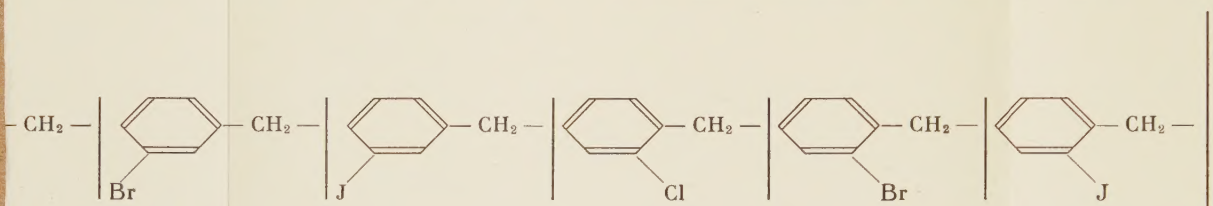


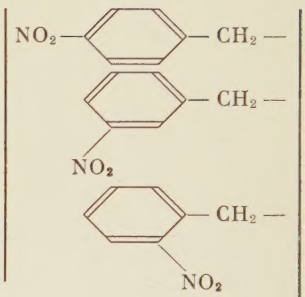
derjenige Rest am bereitwilligsten sich mit dem Brom verbinden wird, welcher das Elektronenpaar, das ihn mit dem Stickstoff verbindet, am weitesten nach dem Stickstoff hin verschiebt, d. h. den ausgeprägtesten positiven Charakter erlangt. Die bisherigen Ermittlungen sprechen zum Teil für die Richtigkeit dieser Auffassung, zum Teil harmonieren sie mit ihr nicht ganz, und das kommt selbstverständlich daher, weil auch die absolute Größe dieser Reste, ihre Verzweigung, kurz alles, was unter den Begriff der Raumerfüllung fällt, eine Rolle spielen muß. Es ist notwendig, um diese verschiedenen Faktoren auseinander zu halten, und mehr Klarheit auf diesem Gebiete zu erlangen, das experimentelle Material auf diesem Gebiete zu vermehren, und von diesem rein empirischen Gesichtspunkt aus sind die im folgenden beschriebenen Versuche von mir in Angriff genommen worden.

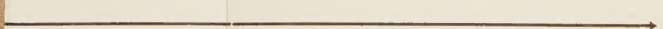
Die ganze, mit Hilfe von Bromcyan ermittelte relative Bindungsfestigkeitsreihe bietet folgendes Bild:

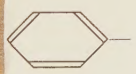



= CH — CH2 —
CH3 · CH = CH — CH2 —
CH2 = CH — CH2 —
CH2 —
CH3
S
CH2 —
O
CH2 —


— CH2 —
Br
CH2 —
J
CH2 —
Cl
CH2 —
Br
CH2 —
J
CH2 —


NO2
CH2 —
CH2 —
NO2
CH2 —
NO2



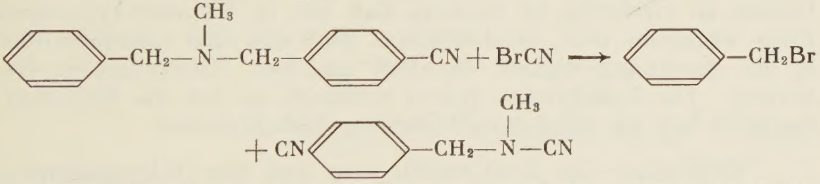


In den zahlreichen darin aufgenommenen Resten zeigt die besonders ausführlich untersuchte Gruppe von Radikalen, welche das Benzyl und seine verschiedenen Substitutionsprodukte umfaßt, engeren Zusammenhang. Sie sei hier noch einmal zusammengestellt, wobei ich bemerken möchte, daß die drei nitrierten Benzylreste, die das Maximum der Bindungsfestigkeit zeigen, zwar schon vor drei Jahren im hiesigen Institut von Herrn Dr. Michaelis untersucht worden sind, daß ihre Ergebnisse aber bis jetzt noch nicht publiziert wurden.

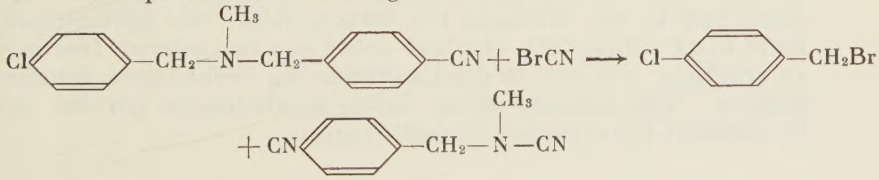
CH_3O (p) B—; C_6H_5 (p) —B—; C_6H_{11} (p) B—; C_6H_5—C_6H_4 (p) B—; C_2H_5 (p) B—; CH_3 (p) B—; CH_3 (m) B—; HB—; FB—; C_2H_5 (o) B—; CH_2=CH (o) B—; C_6H_5 (o) B—; CH_3 (o) B—; Cl (p) B—; Br (p)B—; J (p)B—; Cl(m)B—; Br(m)B—; J(m)B—; Cl (o) B—; Br (o)B—: J (o) B—; NO_2 (o, m, p,) B—;

In diese Reihe der substituierten Benzylreste griff ich nun mit meinen Versuchen ein, und wählte zunächst als neuen Substituenten der Benzylgruppe den Cyanrest. In welcher Weise das Cyan die Bindefestigkeit des Benzyls beeinflussen würde, war von vornherein ganz unklar und mußte tastend ermittelt werden. Eines konnte als sehr wahrscheinlich angenommen werden, daß ein cyanierter Benzylrest, der Größenordnung der Bindungsfestigkeit nach, schwächer als die Methylgruppe am Stickstoff gebunden sein wird.

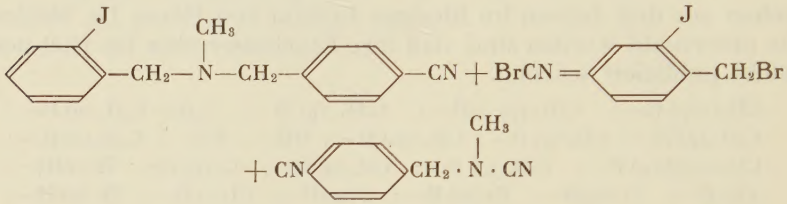
Ich wählte daher bei dem ersten Tastversuch das Benzyl-(p)-Cyanbenzyl-methylamin und überzeugte mich, daß es mit Bromcyan nach der Gleichung:



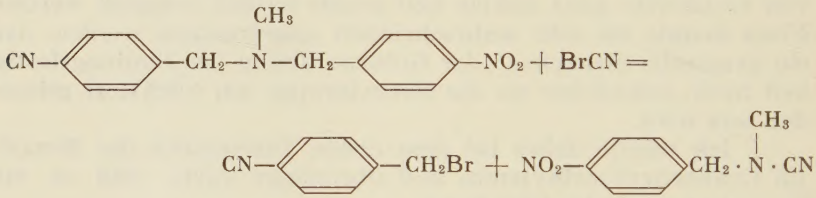
reagiert. Der Sitz des p-Cyanbenzyls war danach in der Reihe nicht links, sondern rechts vom Benzyl zu suchen. Beim zweiten Tastversuch, der diesen Sitz genauer ermitteln sollte, verwandte ich (p)-Chlorbenzyl-(p)-Cyanbenzyl-Methylamin. Der Reaktionsverlauf entsprach der Gleichung:



woraus sich für den Cyanbenzylrest eine Stellung rechts vom (p)-Chlorbenzyl ergab. Daß diese Stellung auch noch links vom (o)-Jodbenzylrest sich befindet, ergab der dritte mit (o)-Jodbenzyl-(p)-Cyanbenzyl-methylamin unternommene Versuch, dessen Verlauf die nachfolgende Gleichung wiedergibt:

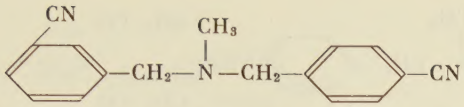


Es handelt sich nunmehr nur noch um die Frage, wie sich der Vergleich des Cyans mit der Nitrogruppe gestalten würde. Die zu diesem Zwecke synthetisierte (p)-Nitrobenzyl-(p)-Cyanbenzyl-methylaminbase ergab nachfolgenden Reaktionsverlauf

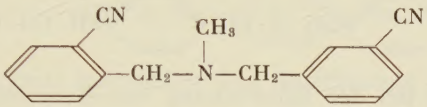


Daraus ist eindeutig zu ersehen, daß das (p)-Cyanbenzyl seinen Platz zwischen dem (o)-Jodbenzyl und den drei untereinander in der Bindungsfestigkeit ziemlich gleichen Nitrobenzylen bekommt. Die Cyangruppe gehört demnach zu den die Bindungsfestigkeit mit am stärksten fördernden Substituenten.

Gegenüber den Kohlenstoffresten und den Halogenatomen, die, wenn sie in das Benzyl in ortho-, meta- oder para-Stellung eingeführt werden, in deutlicher Weise abgestufte Bindungsfestigkeit geben (vergleiche die oben angeführte Reihe!), hatte sich bei den sehr fest gebundenen Nitrobenzylresten ergeben, daß hier, vielleicht gerade wegen der sehr großen Bindungsfestigkeit, eine Abstufung in der Wirkung der ortho-, meta- und para-Stellung nicht mehr zutage tritt. Es war daher von besonderem Interesse, zu ermitteln, wie sich in der Cyanreihe die Verhältnisse gestalten würden. Zur Klärung dieser Frage synthetisierte ich das (p)-Cyanbenzyl-(m)-Cyanbenzyl-methylamin

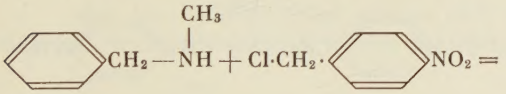


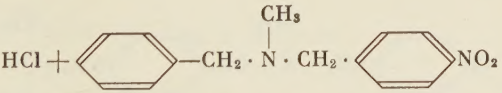
und das (m)-Cyanbenzyl-(o)-Cyanbenzyl-methylamin



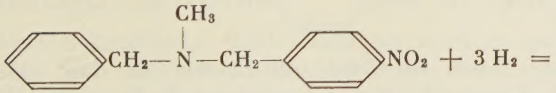
Die Untersuchung ergab beim ersten eine so gut wie restlose Abspaltung des (p)-cyanierten Restes, während sich beim letzteren zeigte, daß nebeneinander beide Reste abgelöst wurden. Wir haben es also auch hier mit der erwähnten Annäherung an die Verhältnisse der Nitrobenzylreihe zu tun.

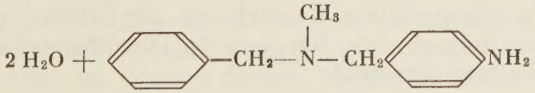
Von ganz besonderem Interesse würde es natürlich sein, einen basischen Substituenten im Benzylrest auf seine Bindungsfestigkeit zu prüfen; das ist aber leider nicht durchführbar, denn alle solche Gruppen, wie NH_2—; $NHCH_3$—; $N(CH_3)_2$—; usw. würden ja für sich schon mit Bromcyan reagieren. Ich mußte mich daher damit begnügen, eine, durch passende Substitution in ihrer Basizität geschwächte Amidogruppe zu verwenden und wählte zu diesem Zwecke die Acetamidogruppe. Auch hier mußten erst Tastversuche ausgeführt werden. Durch Kombination von Benzylmethylamin mit (p)-Nitrobenzylchlorid gewann ich das Benzyl-(p)-Nitrobenzyl-methylamin,

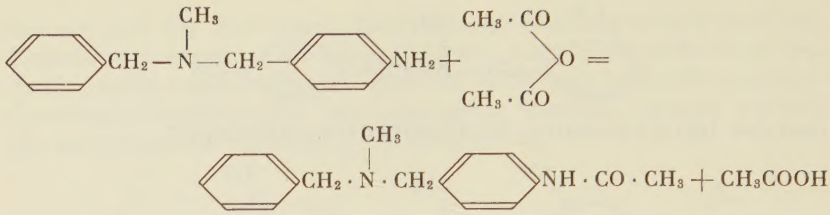




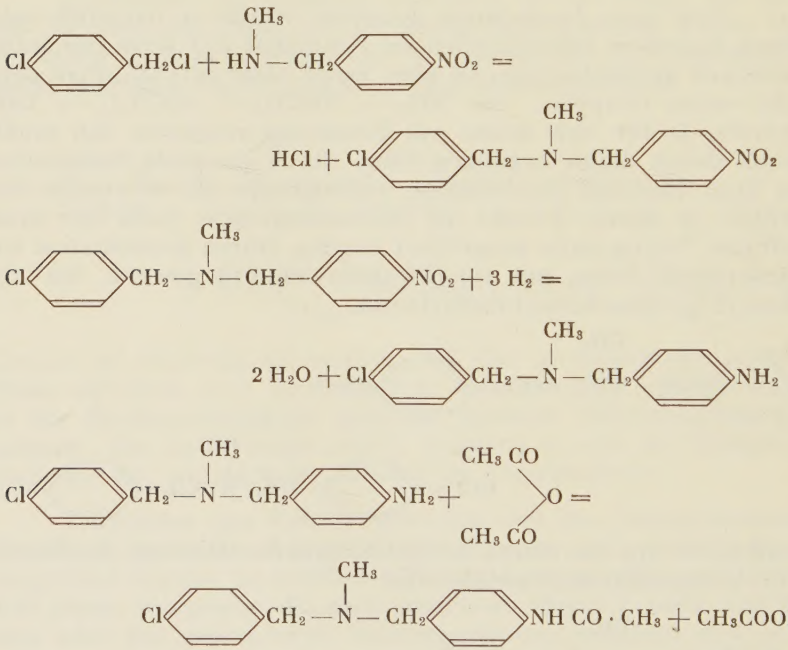
und stellte aus ihm durch Reduktion und Acetylierung das Benzyl-(p)-Acetamidobenzyl-methylamin



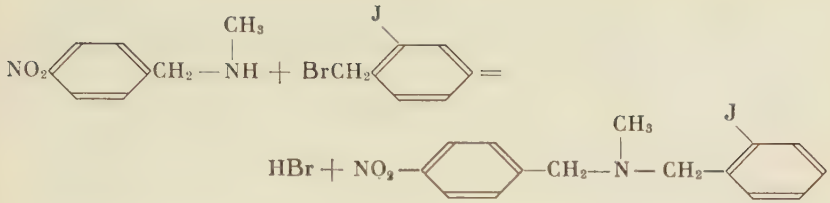




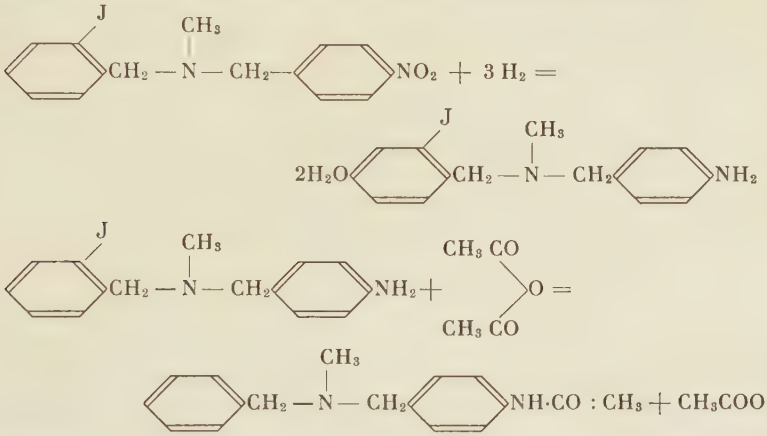
dar. Es spaltete bei der Einwirkung von Bromcyan restlos den Benzylrest ab, sodaß sich für das (p)-Acetamidobenzyl eine Stellung rechts vom Benzyl ergab. Daß diese Stellung auch rechts von (p)-Chlorbenzyl liegt, folgte aus meinem zweiten Tastversuch, welcher die, auf analogem Wege synthetisierte, (p)-Chlorbenzyl-(p)-Acetamidobenzyl-methylaminbase



zum Gegenstand hatte. Auch sie löste mit Bromcyan das (p)-Chlorbenzylbromid ab. Ganz wie in der cyanierten Reihe griff ich in einem dritten Versuch zu (o)-Jodbenzyl-(p)-Acetamidobenzyl-methylamin, das ich aus (p)-Nitrobenzyl-methylamin und (o)-Jodbenzylbromid

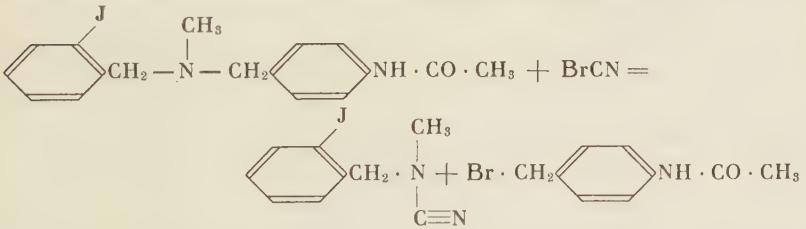


durch nachfolgende Reduktion und Acetilierung herstellte.



Gegenüber der Cyanreihe stieß ich auf folgenden Unterschied:

der (o)-Jodbenzylrest erwies sich als der fester gebundene; das (p)-Acetamidobenzyl wurde als Bromid abgespalten.



Durch sorgfältige Untersuchung wird es zweifellos möglich sein, den Sitz des (p)-Acetamidobenzyls, der irgendwo zwischen (p)-Chlorbenzyl und (o)-Jodbenzyl liegen muß, scharf zu bestimmen. Von einer Durchführung dieser Versuche, die sehr viel Mühe und Zeit gekostet hätten, nahm ich Abstand, weil ich glaube, daß das bis jetzt erhaltene Resultat im Ganzen bereits befriedigt. Es be-

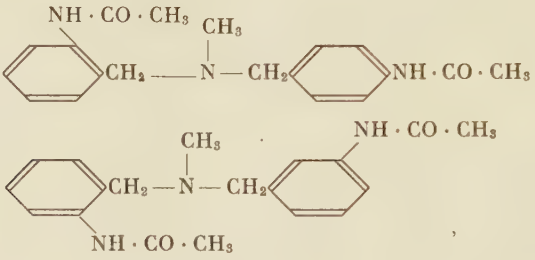
sagt, daß das den Halogenen sonst so ähnliche Cyan sich ihnen im Grade der Wirkung anschließt, wenn es sich um die Beeinflussung der Festigkeit des Benzyls handelt. Nur einen Versuch glaubte ich nicht unberücksichtigt lassen zu müssen und das war der Vergleich:

1. des (o)-Acetamidobenzylrestes mit dem (p)-Acetamidobenzylrest,

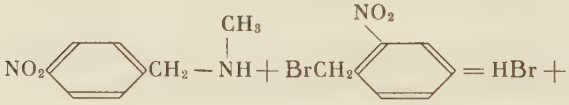
und

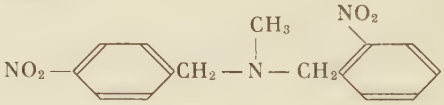
2. des (m)-Acetamidobenzylrestes mit dem (o)-Acetamidobenzylrest.

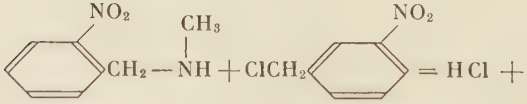
Die beiden Basen

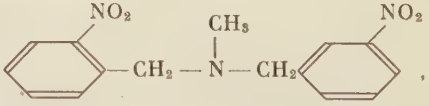


welche aus (p)-Nitrobenzyl-methylamin und (o)-Nitrobenzylchlorid bzw. (o)-Nitrobenzyl-methylamin und (m)-Nitrobenzylchlorid

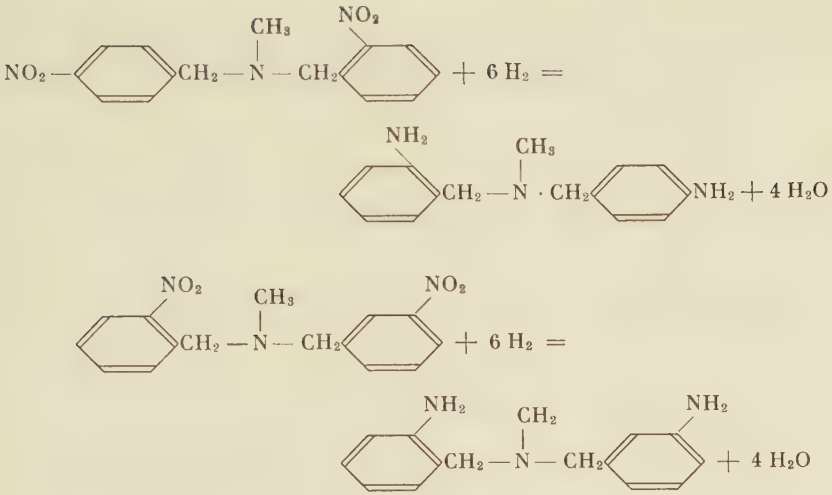




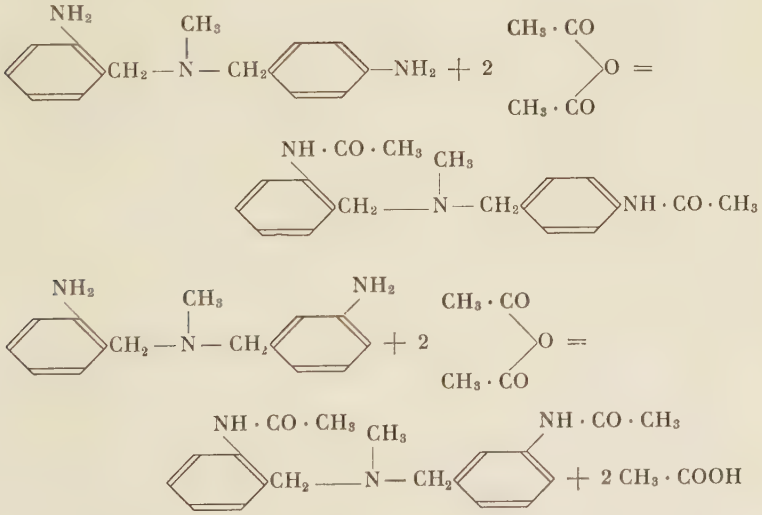




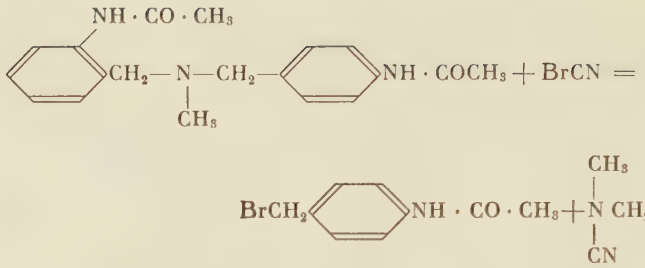
durch Reduktion der zwei Dinitroverbindungen zu den Diamidoverbindungen



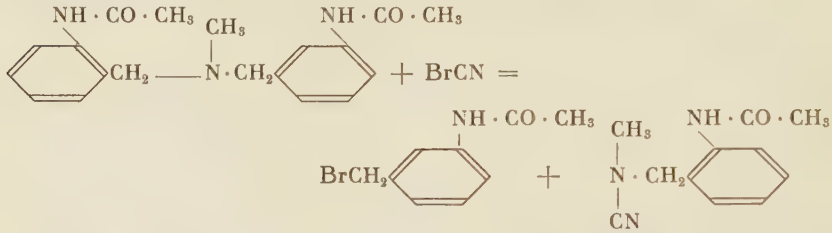
und deren Acetylierung



gewonnen worden waren, zeigten ein viel eindeutigeres Verhalten als die cyan- und nitrohaltigen Basen. Die erstere spaltete ausschließlich (p)-Acetamidobenzylbromid,



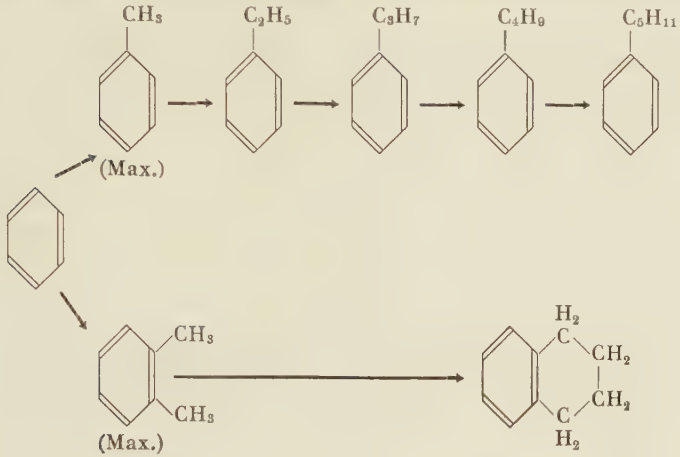
die letztere ausschließlich (m)-Acetamidobenzylbromid



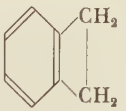
ab, ganz ähnlich, wie das früher für die lange Reihe der gemischten, halogenhaltigen Benzylbasen ermittelt worden war.

Mit der Untersuchung der Cyan- und Acetamidoderivate der Benzylreihe ist das Wesentliche, was zur Zeit auf diesem Gebiete gemacht werden kann, wohl erledigt. In Anbetracht der Abrundung, welcher der Gegenstand durch meine Versuche erfahren hatte, wandte ich mich im zweiten Teile meiner Arbeit einem anderen Gegenstand zu, und zwar waren es Fragen aus dem Gebiete der Chlormethylierung aromatischer Verbindungen. Wie man seit einiger Zeit weiß, ist es möglich, durch Einwirkung von wässrigem Formaldehyd und Salzsäure auf Benzol, Toluol, Naphtalin und andere Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, sowie auf Phenoläther ein Wasserstoff oder, bei energischer Einwirkung, mehrere Wasserstoffatome durch CH_2-Cl-gruppen zu ersetzen. Die Frage, mit welcher Leichtigkeit dieser Ersatz, je nach der Konstitution der aromatischen Verbindung, erfolgt, ist im hiesigen Institut in letzter Zeit auf breiter Grundlage untersucht worden, und die Untersuchung hat zu einer Reihe sehr bemerkenswerter Ergebnisse geführt. So hat sich z. B. gezeigt, daß die Umsetzungsfähigkeit von Benzol beim Uebergang zum Toluol ganz außerordentlich zunimmt, um dann beim Uebergang zum Aethylbenzol, Propylbenzol, Butyl- und Amylbenzol wieder stark abzunehmen, daß sie dagegen beim Uebergang zum (o)-Xylol

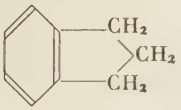
wieder zunimmt. Ferner hat es sich gezeigt, daß, wenn die zwei offenen Alkylreste im Tetralin zu einer Ringkette verschmelzen, wieder eine Verminderung der Umsetzungsfähigkeit eintritt.



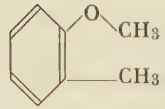
Ob diese Verminderung tatsächlich durch den Ringschluß hervorgerufen wird, oder vielleicht dadurch, daß ja das Tetralin im Grunde genommen nicht dem (o)-Xylol, sondern dem (o)-Diäthylbenzol oder dem (o)-Methyl-Propylbenzol gleichzusetzen ist, ist nicht zu entscheiden, da ja die dem (o)-Xylol entsprechende ringförmige Verbindung:

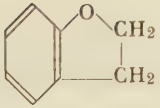


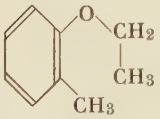
und auch das Hydrinden:

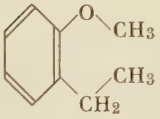


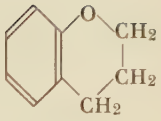
kein Analogon des (o)-Xylols darstellen. Ich habe mir unter diesen Bedingungen überlegt, daß eine Klärung der Frage betr. des Einflusses des Ringschlusses bei gewissen sauerstoffhaltigen Verbindungen möglich sein müsse; und zwar waren es die Verbindungen 1—7, welche zu einer Untersuchung einluden, bei der es auf einen Vergleich von 1 mit 2, von 3 und 4 mit 5 und von 6 mit 7 ankam.

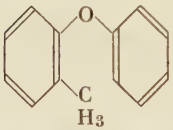
1) 

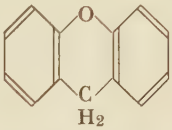
2) 

3) 

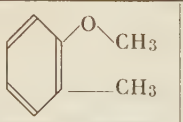
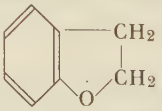
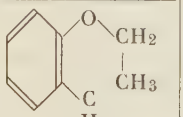
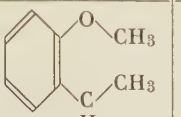
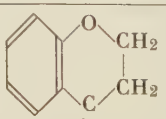
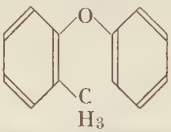
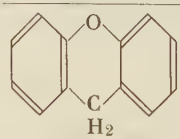
4) 

5) 

6) 

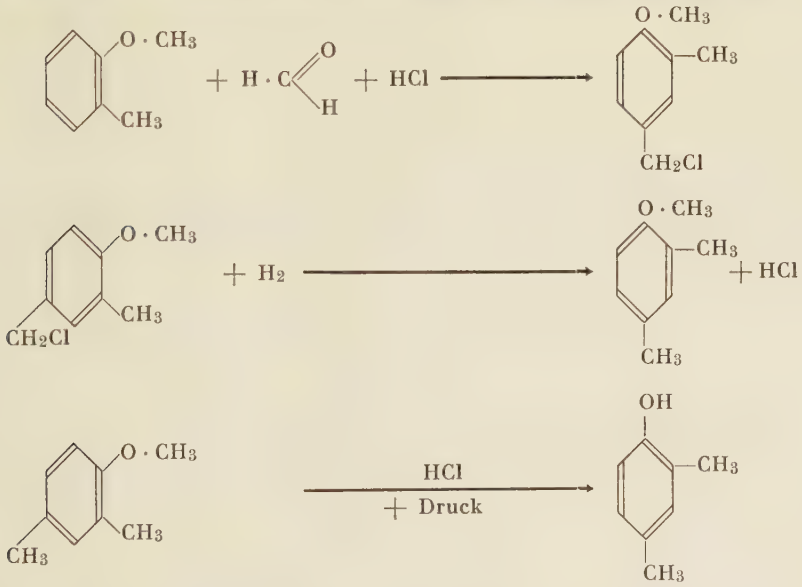
7) 

Die Untersuchung wurde mit Hilfe des nicht allzu schwer zugänglichen Materials so durchgeführt, daß die in Frage kommenden Verbindungen unter gleichen, nicht allzu energischen Bedingungen (1,3 Mol; 7 Stunden bei 100°) in Reaktion gebracht, und die Reaktionsprodukte dadurch vom unveränderten Ausgangsmaterial getrennt wurden, daß das Ganze mit Diäthylamin umgesetzt wurde. So konnte in den chlormethylierten Verbindungen das Chlor gegen den Rest $-N(C_2H_5)_2$ ausgetauscht, und die Verbindungen säurelöslich gemacht werden und von dem unveränderten Ausgangsmaterial abgetrennt werden. Was zunächst den Umfang der Reaktion betrifft, so gibt darüber die folgende Tabelle Auskunft, in welcher die, unter den angeführten Bedingungen, nicht umgesetzten prozentualen Mengen des Ausgangsmaterials verzeichnet sind.

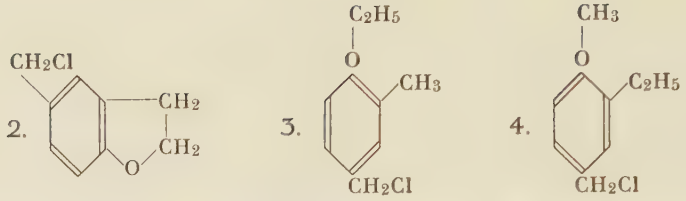
	Stoff	Zurückgewonn. Ausgangsmat. %	Stoff	Zurückgewonn. Ausgangsmat. %	Stoff	Zurückgewonn. Ausgangsmat. %
I.		1%				40%
II.		40%		40%		3%
III.		50%				73%

Aus den Zahlen geht hervor, daß, soweit es sich um die Reihen I. und III. handelt, der Ringschluß tatsächlich eine recht bedeutende Verminderung der Umsetzungsfähigkeit zur Folge hat. Sehr merkwürdig und unerwartet erwiesen sich die Verhältnisse beim Chroman. Die Umsetzung trat hier fast vollständig ein, sie war aber mit komplizierten weiteren Umformungen verbunden, denn es war nicht möglich aus dem glasigen, nicht destillierbaren und auch nach der Umsetzung mit Diäthylamin nicht destillierbaren Reaktionsprodukt etwas wohl Charakterisiertes zu fassen. Das ist sehr auffallend, denn sowohl die offenen Verbindungen 3 und 4, als auch das Cumaran zeigten eine ganz normale Reaktionsfähigkeit. Die Reaktion führte hier im wesentlichen zum Eintritt einer einzigen Chlormethylgruppe und zwar in para-Stellung zum Aetherrest.

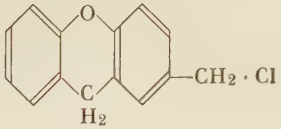
Den Beweis konnte ich bei 1 erbringen, denn durch reduktive Entfernung des Chlors und Verseifung des Methoxyls konnte ich das wohl charakterisierte asymetrische Xylenol rein erhalten.



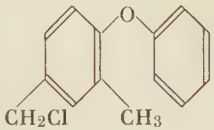
Ich zweifle nicht, daß auch in 2, 3 und 4 die Chlormethylgruppe paraständig zum Sauerstoff eintritt, sodaß den Reaktionsprodukten die Formeln:



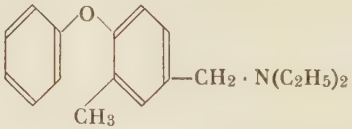
zukommen. Dasselbe dürfte für 7 der Fall sein, wo jede Zweideutigkeit ausscheidet.



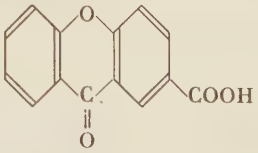
Nicht ganz sicher war nur der Reaktionsverlauf bei 6, obwohl das vorhin, inbezug auf den fördernden Einfluß der Methylgruppe im Toluol gegenüber dem Benzol dargelegte dafür sprach, daß dem Umsetzungsprodukt die Formel



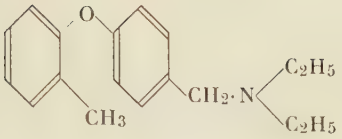
zukommt. Daß dies tatsächlich der Fall ist, konnte durch Oxydation der, der Chlorverbindung entsprechenden, Base gezeigt werden.



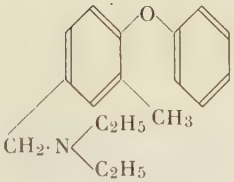
Wohl entsteht bei der Oxydation mit Salpetersäure im Rohr unter Druck, unter sekundärem Wasseraustritt, die Xanthonkarbonsäure



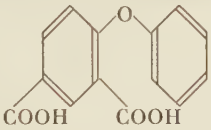
die sich sowohl aus einer Base:



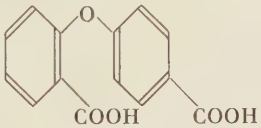
wie aus einer Base:



bilden kann. Aber bei der Oxydation mit Chromsäure konnte bequem eine Dicarbonsäure gewonnen werden, die durch ihren Schmelzpunkt (221—222°) sich identisch erwies mit der Säure*):



und verschieden mit der Säure:



die sich bei 195° verflüssigt.

*) C. 1925. II. 2273.

Praktischer Teil.

Spaltung von Benzyl-(p)-Cyanbenzyl-methylamin.

1. Darstellung von (p)-Cyanbenzylbromid.

Zu 50 gr (p)-Tolunitril wurden 69 g (1 Mol) Brom zutropfen lassen, so daß kein Brom entweicht. Nach knapp einer Stunde ist die Bromierung beendet. Das dunkelgrüne Reaktionsgemisch erstarrte beim Erkalten zu einer braunen, kristallinen Masse, die der Destillation im Vakuum unterworfen wurde. Im Vorlauf wurden bei 95°—97° (12 mm) 8 g unverändertes (p)-Tolunitril zurückgewonnen. Der Hauptlauf siedet unter 12 mm bei 140°—142°, ist farblos und erstarrt beim Abkühlen zu weißen Kristallen, die den bekannten Schmelzpunkt 155° zeigen. Ausbeute: 55 g (66%). Als Rückstand verblieben 2 g einer dunkelbraunen, zähen Masse.

2. Darstellung von Benzylmethylamin.

30 g Benzylchlorid (1 Mol) wurden mit 30 g Methylamin (4 Mol), das sich in benzolischer Lösung befand, 4 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Die vorher klare Lösung ist nach dem Erhitzen mit weißen Kristallen durchsetzt. Nachdem der Bombeninhalt mit wässriger Salzsäure sauer gemacht ist, wurde Aether zugesetzt und die salzsaure Lösung der Chlorhydrate von der Aether-Benzolschicht, die eventuell noch unumgesetztes Benzylchlorid enthält, getrennt. Die Lösung der Chlorhydrate wurde unter Kühlung alkalisch gemacht und die, als gelbes Oel, ausgeschiedene Base in Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen über fester Kalilauge geht die sekundäre Base ohne Vorlauf unter 12 mm bei 80°—82° als farbloses Oel über. Ausbeute: 12 g (42%). Bei 159°—161° folgen 10 g Dibenzylmethylamin.

3. Darstellung von Benzyl-(p)-Cyanbenzylmethylamin.

Zu 5 g (2 Mol) Benzylmethylamin gibt man unter guter Kühlung 4 g (1 Mol) (p)-Cyanbenzylbromid. Nachdem man das ölige Gemisch zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt hat, säuert man mit verdünnter Salzsäure an. Die klare, salzsaure Lösung macht man unter Eiskühlung alkalisch, und nimmt die tertiäre Base, ein gelbes Oel, in Aether auf. Nach dem Trocknen

über festem Aetzkali wird die Base durch Destillation gereinigt. Im Vorlauf werden bei 80°—83° (11 mm) 1,8 g unveränderter, sekundärer Base zurückgewonnen. Die Hauptmenge (3.7 g = 77%), die unter 11 mm bei 220°—224° siedet, zeigt schwach basischen Geruch.

0.0205 g Substanz. p=760 mm t=21° v=2.08 cm³
$C_{16}H_{16}N_2$: Ber.: 11.87% N.
Gef.: 11.78% N.

Pikrat:
Aus der ätherischen Lösung fällt mit ätherischer Pikrinsäure ein gelbes Oel, das trotz mehrmaligem Umlösen aus Alkohol (in dem es leicht löslich ist) und Aether nicht fest wird.

Jodmethylat:
Durch Zusammengeben der tertiären Base mit einigen Tropfen Jodmethyl und Stehen über Nacht entsteht ein zähes gelbes Oel. Mit trocknem Aether verrieben erhält man ein in Alkohol leicht lösliches, nach Ausfällen aus demselben mit Aether, hellgelbes Kristallpulver vom Smp. 198°.

0.1204 g Substanz. AgJ : 0.0745 g
$C_{17}H_{19}N_2J$ Ber.: J : 33.57%
Gef.: J : 33.45%

4. Benzyl-(p)-Cyanbenzyl-methylamin und Bromcyan.

3 g der Base wurden mit 1.5 g Bromcyan in kleinen Portionen unter Eiskühlung versetzt; unter Erwärmen und Gelbfärbung löst sich das Bromcyan auf. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Abkühlen mit Aether versetzt; es fiel das durch Anlagerung von abgespaltenem Benzylbromid entstandene quartäre Produkt aus, ein braunes Oel, das nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol und Aether fest wird. Die weißen Kristalle zeigten den Smp. von 189° bis 190°. Menge: 0,7 g.

0.1502 g Substanz. AgBr : 0.0686 g
$C_{23}H_{23}N_2Br$ Ber.: Br : 19.63%
Gef.: Br : 19.43%

Nach dem Abtrennen des quartären Produktes wird der Aetherauszug mit verdünnter Schwefelsäure, zur Entfernung nicht zersetzter Base, durchgeschüttelt, dann mit Wasser gut gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat, das in dem Aether verbliebene Oel im Vakuum fraktioniert. Das Bromid ging unter 0.2 mm bei 58°—60° als farblose Flüssigkeit über. Menge: 1.1 g. Das unter 0.2 mm und 155°—157° übergehende Cyanamid war

noch halogenhaltig und wurde daher mit überschüssigem Trimethylamin in benzolischer Lösung versetzt. Nach dreistündigem Stehen schied sich weißes kristallines, quartäres Bromid ab. Es zeigte den Smp. 213—215°. Menge: 0.4 g..

0.0186 g Substanz. p=762 mm t=23° v=0.93 cm³
$C_{10}H_{16}NBr$ Ber.: 6.09% N
Gef.: 5.80% N

Das nun halogenfreie (p)-Cyanbenzyl-methyl-cyanamid geht bei 142°—145° unter 0.15 mm als gelbes Oel über. Ausbeute: 1.1 g.

0.0200 g Substanz. p=764 mm t=22° v=4.24 cm³
$C_{10}H_9N_3$ Ber.: 24.56% N
Gef.: 24.66% N

Spaltung von (o)-Jodbenzyl-(p)-Cyanbenzyl-methylamin.

1. Darstellung von (p)-Cyanbenzylmethylamin.

50 g (p)-Cyanbenzylbromid wurden mit 30 g (3 Mol) Methylamin, das sich in benzolischer Lösung befand, vier Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Der Bombeninhalt wurde unter Kühlung salzsauer gemacht, und die salzsaure Schicht, aus der sich beim Versetzen mit Natriumhydroxyd die sekundäre Base als gelbes Oel abschied, vom Benzol abgetrennt. Die abgeschiedene Base wurde in Aether aufgenommen und nach kurzem Trocknen über Aetzkali unter 14 mm bei 148°—151° überdestilliert. Ausbeute: 25 g (66%).

0.0202 g Substanz. p=754 mm t=24° v=3.40 cm³
$C_3H_{10}N_2$ Ber.: 19.18% N
Gef.: 19.20% N

Bei 212°—215° unter 14 mm gehen 3,6 g Di-(p)-Cyanbenzylmethylamin über.

0.0185 g Substanz p=754 mm t=24° v=2.60 cm³
$C_{17}H_{15}N_3$ Ber.: 16.10% N
Gef.: 16.02% N

Chlorhydrat:
Es wird mit ätherischer Salzsäure als weiße Kristalle gefällt, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, Smp. 171,5°.

2. Darstellung von (p)-Cyanbenzyl-(o)-Jodbenzylmethylamin.

Zu 10 g (o)-Jodbenzylbromid wurden unter guter Kühlung 12 g (2 Mol) (p)-Cyanbenzylmethylamin gegeben. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde das kristalline Re-

aktionsprodukt, wie bei dem Benzyl-(p)-Cyanbenzylmethylamin beschrieben, aufgearbeitet. Bei der Destillation erhält man als Vorlauf unter 14 mm bei 148°—151° 6 g nicht umgesetzte sekundäre Base zurück. Der Hauptlauf geht unter 14 mm bei 258° bis 260° als gelbes Oel über. Ausbeute: 7 g (58%).

0.0196 g Substanz. p=760 mm t=24° v=1.30 cm³
$C_{16}H_{15}N_2J$ Ber.: 7.73% N
Gef.: 7.63% N

Pikrat:
Gelbes Oel, das trotz mehrmaligem Umfällen aus Alkohol und Aether nicht kristallisiert.

Jodmethylat:
Beim Zusammengeben der tertiären Base mit einigen Tropfen Jodmethyl und Stehen über Nacht entstehen hellgelbe Kristalle. Aus absolutem Alkohol umkristallisierbar. Smp. 219°—220°.

0.1026 g Substanz. AgJ : 0.0952 g
$C_{17}H_{18}N_2J_2$ Ber.: J : 50.36%
Gef.: J : 50.16%

3. (p)-Cyanbenzyl-(o)-Jodbenzylmethylamin und Bromcyan.

7 gr Base wurden portionsweise mit 2.5 g (1.1 Mol) Bromcyan versetzt. Da die Aufarbeitung die gleiche war, wie schon beschrieben, sind im folgenden nur kurz die Daten angeführt.

Das quartäre, aus dem abgespaltenen Bromid und der Ausgangsbase gebildete Produkt bleibt, auch nach mehrmaligem Umlösen, ölig. Menge: 2.0 g. Ein Teil wurde im Vakuum bei 80° getrocknet, um Alkohol und Aether vollkommen zu entfernen.

0.0260 g Substanz. p=758 mm t=22° v=1.00 cm³
$C_{23}H_{21}N_2J_2Br$ Ber.: 4.25% N
Gef.: 4.44% N

Das Gemisch von Bromid und Cyanamid wurde durch Destillation getrennt. Ersteres geht unter 0.5 mm bei 118°—120° als farblose Flüssigkeit über. Dieselbe erstarrt in der Vorlage zu weißen Kristallen vom bekannten Smp. 56°. Menge: 2 g.

0.2111 g Substanz. Halogensilber: 0.2976 g
C_7H_6JBr Ber.: AgJ + AgBr 0.2789 g
C_8H_6NBr Ber.: AgBr 0.1878 g
Gef.: AgJ + AgBr 0.2976 g

Bei 150°—152° (0.5 mm) gingen 2 g Cyanamid als gelbe Flüssigkeit über.

0.0240 g Substanz. p=754 mm t=24° v=5.20 cm³
$C_{10}H_9N_3$ Ber.: 24.56% N
Gef.: 24.70% N

Spaltung von (p)-Cyanbenzyl-(p)-Nitrobenzylmethylamin.

1. Darstellung von (p)-Cyanbenzyl-(p)-Nitrobenzylmethylamin.

Auf 10 g (p)-Cyanbenzylmethylamin (3 Mol) läßt man 4 g (p)-Nitrobenzylchlorid einwirken. Die kristalline Masse, die sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade bildete, wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Bei der Destillation erhält man im Vorlauf unter 12 mm bei 146°—148° 6 g unumgesetzte sekundäre Base zurück. Der Hauptlauf geht bei 197°—199° unter 12 mm als braunes Oel über. Ausbeute: 5 g (69%).

0.0202 g Substanz. p=753 mm t=23° v=2.65 cm³
$C_{16}H_{15}O_2N_3$ Ber.: 14.95% N
Gef.: 14.99% N

Jodmethylat:

Es entsteht durch Zusammengeben der tertiären Base mit einigen Tropfen Jodmethyl. Nach Stehen über Nacht scheidet sich ein hellgelbes Kristallpulver ab, das nach dem Umlösen aus Alkohol und Aether bei 210° schmilzt.

0.1706 g Substanz. AgJ : 0.0952 g
$C_{17}H_{18}O_2N_3J$ J : 30.00%
Gef.: J : 30.16%

2. (p)-Cyanbenzyl-(p)-Nitrobenzylmethylamin und Bromcyan.

5 g der Base werden mit 1.6 g (1.1 Mol) Bromcyan in der üblichen Weise versetzt und aufgearbeitet; auch hier konnte das quartäre Anlagerungsprodukt von abgespaltenem Bromid an unumgesetzte tertiäre Base nicht kristallin erhalten werden. Menge: 2.8 g.

0.2204 g Substanz. AgBr : 0.0864 g
$C_{24}H_{21}O_2N_4Br$ Ber.: Br : 16.75%
Gef.: Br : 16.68%

Das nach dem Abdestillieren des Aethers zurückbleibende Oel wird im Vakuum fraktioniert. Unter 12 mm gehen bei 141°—143° 1.3 g Bromid über. Dasselbe erstarrt in der Vorlage, und die weißen Kristalle zeigen den Smp. des (p)-Cyanbenzylbromids (115°).

Das Cyanamid folgt dann bei 178°—180° unter 12 mm als gelbe Flüssigkeit.

0.0200 g Substanz. p=760 mm t=25° v=3.85 cm³
$C_9H_9O_2N_3$ Ber.: 21.99% N
Gef.: 22.12% N

Spaltung von (p)-Cyanbenzyl-(m)-Cyanbenzylmethylamin.

1. Darstellung von (p)-Cyanbenzyl-(m)-Cyanbenzylmethylamin.

Auf 5 g (p)-Cyanbenzylmethylamin (2.3 Mol) läßt man unter Kühlung 4 g (1 Mol) (m)-Cyanbenzylbromid in kleinen Portionen einwirken und arbeitet das Reaktionsgemisch in der beschriebenen Weise auf. Die Destillation liefert unter 14 mm im Vorlauf bei 149°—152° 2.6 g der sekundären Base zurück. Der Hauptlauf siedet unter gleichem Druck bei 252—254°.
Menge: 3.2 g (82%).

0.0200 g Substanz. p=762 mm t=23° v=2.80 cm³
$C_{17}H_{15}N_3$ Ber.: 16.09% N
Gef.: 16.20% N

Pikrat:
Es wird aus der ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Pikrinsäure als gelbes Oel gefällt, das trotz mehrmaligem Umlösen aus Alkohol und Aether nicht fest wird.

Jodmethylat:
Es entsteht durch Zusammengeben der tertiären Base mit einigen Tropfen Jodmethyl, nach zwölfstündigem Stehen in Form einer gelben Masse; dieselbe schmilzt nach dem Verreiben mit trocknem Aether und nach mehrmaligem Umfällen aus Alkohol und Aether bei 262°.

0.1897 g Substanz. AgJ : 0.1098 g
$C_{18}H_{18}N_3J$ Ber.: J : 31.50%
Gef.: J : 31.29%

2. (p)-Cyanbenzyl-(m)-Cyanbenzylmethylamin und Bromcyan.

3 g Base werden mit 1,7 g (1,1 Mol) Bromcyan versetzt, das sich unter Erwärmen und Gelbfärbung auflöst. Die Aufarbeitung ist der schon beschriebenen analog. Mit Aether wird ein quartäres Anlagerungsprodukt gefällt, ein braunes Oel, das nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol und Aether zu weißen Kristallen erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol zeigen dieselben den Smp. 123°. Menge: 2.4 g.

0.1462 g Substanz. AgBr : 0.0604 g
$C_{25}H_{21}N_4Br$ Ber.: Br : 17.48%
Gef.: Br : 17.58%

Das gleiche Produkt wird erhalten, wenn man (p)-Cyanbenzyl-(m)-Cyanbenzylmethylamin mit (p)-Cyanbenzylbromid vereinigt. Beim Stehen über Nacht erstarrt das Reaktionsgemisch zu weißen Kristallen, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 124° zeigen.

Das sich in der Aetherlösung befindende Gemisch von Bromid und Cyanamid wird nach dem Abdampfen des Aethers unter 0.3 mm bei 145°—152° als gelbes Oel destilliert. Menge: 1.8 g. Das Bromid kristallisiert beim Stehen über Nacht aus dem Gemisch aus. Die Kristalle zeigen nach der Trennung vom Cyanamid und darauffolgendem Umkristallisieren aus Alkohol den gleichen Smp. wie das (p)-Cyanbenzylbromid von 115°. Menge: 0.5 g.

Das Cyanamid wurde unter 0.3 mm bei 142°—145° als hellgelbes Oel überdestilliert. Menge: 1.2 g.

0.0198 g Substanz. p=765 mm t=23° v=4.20 cm³
$C_{10}H_9N_3$ Ber.: 24.56% N
Gef.: 24.62% N

Spaltung von (m)-Cyanbenzyl-(o)-Cyanbenzylmethylamin.

1. Darstellung von (m)-Cyanbenzylmethylamin.

10 g (1 Mol) (m)-Cyanbenzylbromid werden mit 10 g (5 Mol) Methylamin, das sich in benzolischer Lösung befindet, 4 Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Den Bombeninhalt macht man unter Eiskühlung salzsauer, und trennt vom Benzol die salzsaure Schicht, aus der sich beim Versetzen mit Alkali die sekundäre Base als braunes Oel abscheidet, ab. Dasselbe wird in Aether aufgenommen und nach kurzem Trocknen über Aetzkali bei 144° bis 145° unter 15 mm als hellgelbes Oel überdestilliert.
Menge: 3.8 g (55%).

0.0220 g Substanz. p=765 mm t=23° v=3.65 cm³
$C_3H_{10}N_2$ Ber.: 19.18% N
Gef.: 19.25% N

Chlorhydrat:
Weißer, feiner, kristalliner Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 155°—156° schmilzt.

Platinsalz:
Es entsteht aus dem Chlorhydrat der Base und Platinchlorwasserstoffsäure.

Im Vakuum nach kurzer Zeit rötlichgelbe Kristalle, die sich bei 110° dunkel färben und bei 136°—138° schmelzen.

2. Darstellung von (m)-Cyanbenzyl-(o)-Cyanbenzylmethylamin.

Zu 6.6 g (2 Mol) (m)-Cyanbenzylmethylamin gibt man unter guter Kühlung 4 g (1 Mol) (o)-Cyanbenzylbromid. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade arbeitet man das zähe, braune Reaktionsprodukt, das beim Stehen über Nacht kristallisierte, in schon beschriebener Weise auf. Bei 115°—117° (0.2 mm) erhält man 3 g (1 Mol) (m)-Cyanbenzylmethylamin zurück. Die tertiäre Base geht unter 0.2 mm bei 216°—218° als hellbraunes Oel über. Ausbeute: 3.3 g (85%).

0.0320 g Substanz. p=744 mm t=22° v=4,55 cm³
$C_{17}H_{15}N_3$ Ber.: 16.10% N
Gef.: 16.09% N

Pikrat:

Gelbes Oel, das trotz mehrmaligem Umlösen aus Alkohol und Aether nicht kristallin wird.

Jodmethylat:

Es bildet hellgelbe Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Chloroform bei 198° schmelzen.

0.1544 g Substanz. AgJ : 0.0903 g
$C_{18}H_{18}N_3J$ Ber.: J : 31.50%
Gef.: J : 31.61%

3. (m)-Cyanbenzol-(o)-Cyanbenzylmethylamin und Bromcyan.

2.5 g der Base werden portionsweise mit 1.2 g (1.1 Mol) Bromcyan versetzt. Da die Aufarbeitung analog zu den oben beschriebenen Spaltungen verläuft, sind im Folgenden nur die Daten angeführt.

Das quartäre, aus dem abgespaltenen Bromid und der Ausgangsbase gebildete Produkt wird, nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol und Aether und mehrtägigem Stehen, kristallin. Die weißen Kristalle, die ein Gemisch darstellen, gebildet aus tertiärer ungespaltener Base und abgespaltenem (m)-Cyanbenzylbromid einerseits, und abgespaltenem (o)-Cyanbenzylbromid andererseits, schmelzen bei 175°—178°. Menge: 1.5 g.

0.0240 g Substanz. p=756 mm t=24° v=2.55 cm³
$C_{25}H_{21}N_4Br$ Ber.: 12.26% N
Gef.: 12.15% N

Das Gemisch von Bromid und Cyanamid wurde durch Destillation getrennt, dabei geht das Bromid unter 12 mm bei 143°—146°

als farblose Flüssigkeit über, die in der Vorlage zu weißen Kristallen erstarrt. Menge: 0.9 g. Der Smp. von 57°—59° stimmt ziemlich mit dem Smp. überein, den man bei der Mischung äquimolarer Mengen (o)-Cyanbenzylbromid (Smp. 76°) und (m)-Cyanbenzylbromid (Smp. 90°) bei 59°—60.5° erhält.

Das unter 12 mm bei 181°—183° übergehende Cyanamid, das selbstverständlich auch als Gemisch von (m)-Cyanbenzylmethylcyanamid und (o)-Cyanbenzyl-methylcyanamid aufzufassen ist, ist ein hellbraunes Oel. Menge: 1 g.

0.0196 g Substanz. p=746 mm t=23° v=4.25 cm³

$C_{10}H_9N_3$ Ber.: 24.56% N
Gef.: 24.54% N

Spaltung von Benzyl-(p)-Acetamidobenzylmethylamin.

1. Darstellung von (p)-Nitrobenzyl-Benzylmethylamin.

Das Gemisch von 35 g (2.5 Mol) Benzylmethylamin mit 18 g (1 Mol) (p)-Nitrobenzylchlorid bildet nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ein dunkelgelbes Oel, das nach mehrtägigem Stehen zu gelben Kristallen erstarrt. Die weitere Aufarbeitung ist der schon beschriebenen analog. Bei 82°—84° unter 12 mm erhält man 20 g der sekundären Base zurück; die tertiäre Base geht unter 0.4 mm bei 182°—184° als gelbes Oel über. Menge: 16 g (62%).

2. Darstellung von Benzyl-(p)-Aminobenzylmethylamin.

Zu der Lösung von 80 g Zinnchlorür in 240 g konzentrierter Salzsäure werden 16 g der Nitrobase gegeben. Es scheidet sich sofort eine gelbe klebrige Masse ab, die beim Erwärmen auf dem Wasserbade vollkommen in Lösung geht. Nach 50 Minuten langem Erwärmen scheidet sich das Zinndoppelsalz der entstandenen Base aus. Dieses wurde abgesaugt und in 250 ccm Wasser restlos gelöst. Die Lösung wurde langsam in eiskalte 35%ige Natronlauge gegossen, und die in weißen Flocken ausfallende Base in Aether aufgenommen. Die unter 0.4 mm bei 164°—167° übergehende Base erstarrt in der Vorlage zu hellgelben Kristallen, die bei 47° schmelzen. Ausbeute: 13 g (97%).

Die Base löst sich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther.

3. Darstellung von Benzyl-(p)-Acetamidobenzylmethylamin.

In 25 g Essigsäureanhydrid werden 10 g der Base gelöst. Nach dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird Wasser

zugesetzt und mit Pottasche alkalisch gemacht, dabei scheidet sich die Acetylverbindung als gelbes Oel ab, das in Aether aufgenommen wird. Nachdem man, von der über Kaliumkarbonat getrockneten ätherischen Lösung, den Aether abgedampft hat, erstarrt das verbleibende Oel zu weißen, glänzenden Schuppen, die bei 103° bis 104° schmelzen. Ausbeute: 10 g (90%).

0.0232 g Substanz. p=746 mm t=21° v=2.15 cm³

$C_{17}H_{20}ON_2$ Ber.: 10.44% N
Gef.: 10.55% N

4. Benzyl-(p)-Acetamidobenzylmethylamin und Bromcyan.

Die Mischung von 5 g der fein zerriebenen acetylierten Base mit 2.18 g (1.1 Mol) Bromcyan wurde 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die in geringer Menge, auf Zusatz von Aether, ausgefallene quartäre Anlagerungsverbindung war zuerst ölig, beim Stehen über Nacht erstarrte sie zu weißen Kristallen, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 208—209° schmolzen.

Bei der Destillation des Gemisches von Bromid und Cyanamid geht das Bromid unter 12 mm bei 90°—91° als farblose Flüssigkeit über. Es konnte als Benzylbromid identifiziert werden. Menge: 2.8 g.

Das Cyanamid erstarrte schon im Destillationskolben und konnte durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Die weißen Kristalle zeigten den Smp. 108°. Ausbeute: 3.7 g.

0.0250 g Substanz. p=750 mm t=23° v=4.50 cm³.

$C_{11}H_{13}ON_3$ Ber.: 20.69% N
Gef.: 20.49% N

Spaltung von (p)-Chlorbenzyl-(p)-Acetamidobenzylmethylamin.

1. Darstellung von (p)-Nitrobenzylmethylamin.

30 g (p)-Nitrobenzylchlorid werden mit 20 g (3 Mol) Methylamin in 20%iger benzolischer Lösung vier Stunden im Einschlußrohr auf 100° erhitzt. Die Aufarbeitung ist der schon beschriebenen analog. Der Siedepunkt liegt bei 148°—150° (14 mm). Menge: 19.5 g (87%).

2. Darstellung von (p)-Chlorbenzyl-(p)-Nitrobenzylmethylamin.

Unter guter Kühlung versetzt man 12.6 g (2 Mol) (p)-Nitrobenzylmethylamin mit 8 g (1 Mol) (p)-Chlorbenzylbromid. Die unter lebhafter Erwärmung entstehende gelbe Kristallmasse ar-

beitet man, wie in schon vorhergehenden Versuchen beschrieben, auf. Bei der Destillation erhält man unter 15 mm bei 150°—152° 6 g (1 Mol) der sekundären Base zurück. Die tertiäre Base siedet bei 236°—240° unter 15 mm. Ausbeute: 8 g eines gelben Oels, das beim Stehen über Nacht zu hellgelben Kristallen erstarrt, die den Smp. 76° zeigen.

0.0250 g Substanz. p=750 mm t=25° v=2.13 cm³
$C_{15}H_{15}O_2N_2Cl$ Ber.: 9.64% N
Gef.: 9.60% N

3. Darstellung von (p)-Chlorbenzyl-(p)-Aminobenzylmethylamin.

7 g der Nitroverbindung wurden in der Lösung von 30 g Zinnchlorür in 100 ccm konzentrierter Salzsäure suspendiert. Nach zehn Minuten begann schwache Selbsterwärmung. Nach einstündigem Stehen auf dem Wasserbade hatte sich die Nitroverbindung vollkommen gelöst. Beim Versetzen mit Wasser schied sich eine gelbe, klebrige Masse ab, die sich bei kurzem Erwärmen wieder löste. Beim Eingießen der Lösung in eiskalte 30%ige Natronlauge schied sich die Base ölig ab. Dieselbe wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen über Aetzkali bei 196° bis 200° unter 0.4 mm als gelbes, zähes Oel überdestilliert. Ausbeute: 6 g (95%).

0.0408 g Substanz. CO_2=0.1035 g H_2O=0.0240 g
$C_{15}H_{17}N_2Cl$ Ber.: C=69.07% H=6.57%
Gef.: C=69.19% H=6.58%

Pikrat:
Es bildet eine zunächst ölige Fällung, die nach dem Umlösen aus Alkohol und Aether fest wird; nach dem Umkristallisieren aus wenig absolutem Alkohol zeigt das gelbe Pulver den Smp. 101°—102°.

4. Darstellung von (p)-Chlorbenzyl-(p)-Acetamidobenzylmethylamin.

5 g der Base wurden in 15 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und so wie im vorhergehenden Versuch beschrieben weiterbehandelt. Das mit Pottasche ausgeschiedene braune Oel zersetzte sich bei der Destillation. Aus diesem Grunde wurde es mehrmals in verdünnter Essigsäure gelöst und mit Kaliumkarbonat wieder ausgefällt. Da keine Kristallisation eintrat, wurde ein Teil zur Analyse im Vakuum, unter Erwärmen auf dem Wasserbade, getrocknet.

0.0252 g Substanz. CO_2=0.0619 g H_2O=0.0143 g
$C_{17}H_{19}ON_2Cl$ Ber.: C=67.40% H=6.35%
Gef.: C=66.99% H=6.57%

Pikrat:
Es fällt als kristalliner Niederschlag aus, der, aus wenig absolutem Alkohol umkristallisiert, den Smp. 123°—124° zeigt.

5. (p)-Chlorbenzyl-(p)-Acetamidobenzylmethylamin und Bromcyan.

5 g der Base wurden in kleinen Portionen mit 1.2 g (1.1 Mol) Bromcyan versetzt und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Das quartäre, aus abgespaltenem (p)-Chlorbenzylbromid und ungespaltener Base gebildete Anlagerungsprodukt ist ölig. Nach dem Umfällen aus Alkohol mit Aether wird dasselbe in Wasser gelöst, und das Wasser nach dem Filtrieren im Vakuum abgedampft. Das zurückbleibende Produkt ist eine glasartige braune Masse, die bei etwa 79° schmilzt. Menge: 2 g.

0.1925 g Substanz .

$C_{24}H_{25}ON_2Cl_2Br$ Ber.: = 0.1797 g
Gef.: AgCl + AgBr = 0.1806 g

Nach Abtrennen der quartären Verbindung wurde der Aetherauszug mit wässriger Schwefelsäure durchgeschüttelt und nach dreistündigem Trocknen über Natriumsulfat, unter 10 mm fraktioniert. Das Bromid geht bei 124°—126° als farblose Flüssigkeit über, die beim Stehen zu farblosen Kristallen vom Smp. 45° erstarrten. Menge: 1.2 g. Der Schmelzpunkt entspricht dem des (p)-Chlorbenzylbromids.

0.1542 g Substanz.

C_7H_6ClBr Ber.: = 0.2483 g
Gef.: AgCl + AgBr = 0.2512 g

Das Cyanamid wird als schwachgelbe unter 0.3 mm bei 164° bis 170° siedende Flüssigkeit erhalten. Dieselbe kristallisiert beim Stehen über Nacht. Die farblosen Kristalle schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 104°. Menge: 1.6 g.

0.0220 g Substanz. p=754 mm t=22° v=3.90 cm³

$C_{11}H_{13}ON_3$ Ber.: 20.69% N
Gef.: 20.34% N

Spaltung von (o)-Jodbenzyl-(p)-Acetamidobenzylmethylamin.

1. Darstellung von (o)-Jodbenzyl-(p)-Nitrobenzylmethylamin.

15 g (2 Mol) (p)-Nitrobenzylmethylamin wurden unter guter Kühlung mit 10 g (1 Mol) (o)-Jodbenzylbromid in Reaktion gebracht. Nach zweistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade

wurde der gelbe Kristallbrei in der schon beschriebenen Weise weiter verarbeitet. Bei 127°—130° (0.5 mm) gingen 6 g (p)-Nitrobenzylmethylamin über. Die undestillierbare tertiäre Base, die gelbe Kristallnädelchen bildet, schmolz nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bei 104°. Menge: 9.5 g (86.3%).

0.0242 g Substanz. p=752 mm t=22° v=1.62 cm³
$C_{15}H_{15}O_2N_2J$ Ber.: 7.33% N
Gef.: 7.66% N

Pikrat:
Es sind hellgelbe Kristalle, die, aus absolutem Alkohol und wenig Aether umkristallisiert, bei 191° schmelzen.

2. Darstellung von (o)-Jodbenzyl-(p)-Aminobenzylmethylamin.

7 g der Nitroverbindung wurden in der Lösung von 25 g Zinnchlorür in 100 ccm konzentrierter Salzsäure suspendiert, wobei nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade vollkommene Lösung eintrat. Beim Abkühlen schied sich eine gelbe, klebrige Masse ab, die durch Zugabe von 400 ccm Wasser in Lösung gebracht wurde. Beim Eingießen der Lösung in eiskalte 30%-ige Natronlauge schied sich die Base ab, die in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen über Aetzkali wurde dieselbe unter 0.5 mm bei 210—212° als gelbes Oel überdestilliert. Ausbeute: 6 g (94%).

0.0225 g Substanz. CO_2=0.0420 g H_2O=0.0102 g
$C_{15}H_{17}N_2J$ Ber.: C=51.13% H=4.86%
Gef.: C=50.91% H=5.07%

Chlorhydrat:
fällt aus der ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Salzsäure als fein kristalliner, hygroskopischer Niederschlag aus. Die weißen Kristalle schmelzen nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 199°—200°.

3. Darstellung von (o)-Jodbenzyl-(p)-Acetamidobenzylmethylamin.

6 g der Base wurden in 18 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und in der schon beschriebenen Weise aufgearbeitet. Da die undestillierbare Acetylverbindung nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde sie mehrmals in verdünnter Essigsäure gelöst und mit Pottasche gefällt. Nach dem Trocknen im Vakuum verblieb eine hellbraune zähe Masse. Menge: 7 g.

0.0303 g Substanz. CO_2=0.0572 g H_2O=0.0127 g
$C_{17}H_{19}ON_2J$ Ber.: C=51.77% H=4.85%
Gef.: C=51.48% H=4.68%

4. (o)-Jodbenzyl-(p)-Acetamidobenzylmethylamin und Bromcyan.

7 g der Base wurden portionsweise mit 2 g (1.1 Mol) Bromcyan versetzt. Da die Aufarbeitung der Umsetzungsprodukte den vorhergehenden Spaltungen völlig analog ist, sind im Folgenden nur die Daten angeführt.

Das quartäre, aus dem abgespaltenen Bromid und der Ausgangsbase gebildete Produkt bleibt, auch nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol und Aether, ölig. Es wurde in Wasser gelöst und im Vakuum eingedampft. Es verblieben 2.5 g einer klaren, hellbraunen, glasartigen Masse.

0.1426 g Substanz.

$C_{26}H_{29}O_2N_3BrJ$ Ber.: AgCl+AgBr = 0.0960 g
Gef.: AgCl+AgBr = 0.0982 g

Der Aetherauszug wurde mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und nach dem Trocknen über Natriumsulfat destilliert. Unter 0.3 mm bei 130°—135° ging das (p)-Acetamidobenzylbromid als farblose Flüssigkeit über. Dieselbe erstarrte in der Vorlage zu farblosen Kristallen, die bei 63°—64° schmolzen.

0.0385 g Substanz. CO_2=0.0667 g H_2O=0.0185 g

$C_9H_{10}ONBr$ Ber.: C=47.37% H=4.42%
Gef.: C=47.25% H=4.59%

Das (o)-Jodbenzyl-methylcyanamid siedet unter 12 mm bei 205° bis 208°. Es stellt eine hellgelbe Flüssigkeit dar. Menge: 2.2 g.

0.1564 g Substanz. AgJ=0.1341 g

$C_9H_9N_2J$ Ber.: J=46.66%
Gef.: J=46.35%

Spaltung von (p)-Acetamidobenzyl-(o)-Acetamidobenzylmethylamin.

1. Darstellung von (p)-Nitrobenzyl-(o)-Nitrobenzylmethylamin.

Zu 22 g (2.2 Mol) (p)-Nitrobenzylmethylamin wurden 10 g (1 Mol) (o)-Nitrobenzylchlorid in kleinen Mengen unter guter Kühlung gegeben. Die Aufarbeitung verlief analog der, bei der Herstellung des sekundären Amins schon beschriebenen. Bei 124° bis 126° erhielt man 10 g (1 Mol) der sekundären Base zurück. Die tertiäre Base ging unter 0.3 mm bei 226°—230° als braunes Oel über. Ausbeute: 13 g (74%).

Pikrat:

Es ist ein gelber kristalliner Niederschlag, der, nach dem Umkristallisieren aus wenig Methanol, bei 139°—140° schmilzt.

2. Darstellung von (p)-Amidobenzyl-(o)-Amidobenzylmethylamin.

In der Lösung von 50 g Zinnchlorür in 100 ccm konzentrierter Salzsäure wurden 7 g (p)-Nitrobenzyl-(o)-Nitrobenzylmethylamin suspendiert. Die Nitroverbindung löste sich unter Erwärmen vollkommen in dem Reaktionsgemisch, wobei, im Gegensatz zur Reduktion von Benzyl-(p)-Nitrobenzylmethylamin, keine Abscheidung von Zinndoppelsalz eintrat. Nach dem Abkühlen wurde die Flüssigkeit in eiskalte 30%ige Natronlauge eingegossen, wobei die Base sich abschied. Dieselbe wurde in Aether aufgenommen und über Aetzkali getrocknet. Nach Entfernen des Aethers geht die Base als hellgelbes, zähes Oel bei 186°—188° unter 0.5 mm über. Dasselbe erstarrte nach mehrtägigem Stehen zu weißen Kristallen, die nach dem Umkristallisieren aus Aether-Petroläther bei 60°—61° schmolzen. Ausbeute: 5.4 g (98%).

0.0302 g Substanz. CO_2=0.0826 g H_2O=0.0217 g

$C_{15}H_{19}N_3$ Ber.: C=74.64% H=7.39%

Gef.: C=74.60% H=8.04%

Pikrat:

Es fällt zunächst ölig aus, wird aber nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol und Aether fest. Das gelbe Pulver schmilzt bei 112° bis 113°.

3. Darstellung von (p)-Acetamidobenzyl-(o)-Acetamidobenzylmethylamin.

5 g der Base wurden in 30 g Essigsäureanhydrid gelöst und wie üblich verarbeitet. Bei der Destillation ging die Acetylverbindung als hellgelbes zähes Oel unter 0.3 mm bei 226°—230° über. Ausbeute: 4.1 g (52%).

0.0247 g Substanz. C_2O=0.0633 g H_2O=0.0161 g

$C_{19}H_{23}O_2N_3$ Ber.: C=70.11% H=7.12%

Gef.: C=69.89% H=7.29%

Jodmethylat:

Es bildet sich durch Zusammengeben der Base mit einigen Tropfen Jodmethyl. Beim Stehen über Nacht scheidet es sich in farblosen Kristallen aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Smp. 214° zeigen.

4. (p)-Acetamidobenzyl-(o)-Acetamidobenzylmethylamin und Bromcyan.

3.9 g wurden mit 1.30 g (1.1 Mol) Bromcyan versetzt und in der gewohnten Weise aufgearbeitet. Auch hier konnte das quartäre Produkt nicht kristallin erhalten werden. Die, nach dem Lösen der quartären Anlagerungsverbindung in Wasser und durch

Abdampfen desselben im Vakuum erhaltene hellbraune, glasartige Masse schmolz bei 86°—90°. Menge: 1.9 g.

0.1432 g Substanz. AgBr=0.0493 g

$C_{28}H_{33}O_3N_4Br$ Ber.: Br=14.44%

Gef.: Br=14.65%

Der ätherlösliche Teil der mit Bromcyan enthaltenen Masse wurde mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, und der Aether, nach dreistündigem Trocknen über Natriumsulfat, abgedampft. Es verblieben zwei Gramm eines gelben, halogenfreien Oeles. Dasselbe wurde mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure während drei Stunden im Druckrohr auf 140° erhitzt. Nach dem Filtrieren des Bombeninhaltes schied sich beim Versetzen mit Alkali ein Oel ab, das in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen über Aetzkali ging das (o)-Aminobenzylmethylamin als gelbes Oel unter 11 mm bei 133°—137° über. Menge: 1.0 g.

0.0294 g Substanz. CO_2=0.0758 g H_2O=0.0237 g

$C_8H_{12}N_2$ Ber.: C=70.54% H=8.88%

Gef.: C=70.32% H=9.02%

Chlorhydrat:

Es ist ein feines, weißes Pulver, das, nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol, bei 218°—219° schmilzt.

5. Darstellung von (o)-Nitrobenzylmethylamin.

Die benzolische Lösung von 25 g (1 Mol) (o)-Nitrobenzylchlorid wurde während drei Stunden mit 10 g (2.3 Mol) Methylamin im Druckrohr auf 100° erhitzt, und die sekundäre Base in schon beschriebener Weise rein erhalten. Dieselbe zeigte unter 12 mm einen Siedepunkt von 138°—140°. Ausbeute: 15 g (68%).

Chlorhydrat:

Mit ätherischer Salzsäure erhält man eine kristalline Fällung; die weißen Kristalle schmelzen nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 175°—176°.

(o)-Aminobenzylmethylamin:

2 g (o)-Nitrobenzylmethylamin wurden in der Lösung von 10 g Zinnchlorür in 20 ccm konzentrierter Salzsäure durch Lösen reduziert. Beim Versetzen mit Alkali schied sich das (o)-Aminobenzylmethylamin als Oel ab. Dasselbe wurde in Aether aufgenommen, und die Base, nach dem Trocknen über Aetzkali, unter 10 mm bei 134°—136° als hellgelbes Oel überdestilliert. Ausbeute: 1.4 g (98%).

Chlorhydrat:

Aus der ätherischen Lösung der Base wird es mit ätherischer Salzsäure als fein kristalliner Niederschlag gefällt. Nach dem Umkri-

stallisieren aus wenig absolutem Alkohol schmolzen die weißen Kristalle bei 219°.
Die Mischprobe mit dem bei 4 erhaltenen, kristallinen Produkt (Smp. 218°—219°) zeigte den Smp. 218°.

Spaltung von (m)-Acetamidobenzyl-(o)-Acetamidobenzylmethylamin.

1. Darstellung von (m)-Nitrobenzyl-(o)-Nitrobenzylmethylamin.

Unter Kühlung wurden 15 g (2 Mol) (o)-Nitrobenzylmethylamin mit 8 g (1 Mol) (m)-Nitrobenzylchlorid versetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der braune Kristallbrei in der üblichen Weise aufgearbeitet.

Bei 101°—103° unter 0.2 mm gingen 7 g (0.9 Mol) der sekundären Base über. Die tertiäre Base, die bei 214°—217° als braunes Oel folgte, erstarrte beim Stehen über Nacht zu gelben Kristallen, die nach dem Umkristallisieren aus siedendem Methanol bei 80.5° schmolzen.

0.0314 g Substanz. CO_2=0.0686 g H_2O=0.0145 g
$C_{15}H_{15}O_4N_3$ Ber.: C=59.78% H=5.02%
Gef.: C=59.58% H=5.16%

Pikrat:
Es fällt als hellgelber Niederschlag aus, der nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol und Aether bei 160°—161° schmilzt.

2. Darstellung von (m)-Aminobenzyl-(o)-Aminobenzylmethylamin.

7 g (m)-Nitrobenzyl-(o)-Nitrobenzylmethylamin wurden zu der Lösung von 50 g Zinnchlorür in 100 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben; nach 30 Minuten ist alles in Lösung. Zur Abscheidung der freien Base wurde in 30%ige Natronlauge eingegossen. Dieselbe wurde in Aether aufgenommen und nach dem Trocknen über Aetzkali bei 188°—190° unter 0.3 mm überdestilliert. Ausbeute: 5.5 g (99%). Das hellgelbe Oel kristallisiert beim Stehen über Nacht. Die farblosen Kristalle schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Aether-Petroläther bei 57°—58°.

0.0362 g Substanz. CO_2=0.0992 g H_2O=0.0260 g
$C_{15}H_{19}N_3$ Ber.: C=74.63% H=7.93%
Gef.: C=74.74% H=8.03%

3. Darstellung von (m)-Acetylamidobenzyl-(o)-Acetylamidobenzylmethylamin.

4 g (m)-Aminobenzyl-(o)-Aminobenzylmethylamin wurden mit 14 g Essigsäureanhydrid versetzt und entsprechend dem Vor-

hergehenden aufgearbeitet. Die Acetylverbindung siedete unter 0.2 mm bei 220°—225°.

Ausbeute: 4.1 g (54%).

0.0325 g Substanz. CO_2=0.0834 g H_2O=0.0204 g

$C_{19}H_{23}O_2N_3$ Ber.: C=70.11% H=7.12%

Gef.: C=69.99% H=7.02%

Pikrat:

Gelber Niederschlag, der nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol und Aether bei 94°—95° schmolz.

5. (m)-Acetamidobenzyl-(o)-Acetamidobenzylmethylamin und Bromcyan.

4 g der Base werden mit 1.4 g (1.1 Mol) Bromcyan versetzt, das sich unter Erwärmen und Braunfärbung auflöst. Die Aufarbeitung erfolgt in der schon oft geübten Weise. Mit Aether wird ein quartäres Anlagerungsprodukt gefällt, ein braunes Oel, das auch nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol und Aether nicht fest erhalten werden kann. Zur Reinigung wird es in Wasser gelöst, filtriert und im Vakuum eingedampft. Dabei resultiert eine braune, glasartige Masse, die bei 80° zu fließen beginnt. Menge: 2.5 g.

0.1344 g Substanz. AgBr=0.0496 g

$C_{28}H_{33}O_3N_4Br$ Ber.: Br=14.44%

Gef.: Br=14.85%

0.0280 g Substanz. p=740 mm t=20° v=1.75 cm^3

$C_{28}H_{33}O_3N_4Br$ Ber.: N=10.13%

Gef.: N= 9.54%

Der halogenfreie Aetherauszug wurde mit wässriger Schwefelsäure durchgeschüttelt und, nach dem Trocknen über Natriumsulfat, nachdem der Aether entfernt war, mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure im Druckrohr vier Stunden lang auf 140° erhitzt. Aus dem Bombeninhalt erhielt man beim Versetzen mit Alkali 1.2 g einer Base, die mit 130°—134° unter 10 mm den gleichen Siedepunkt hatte, wie das synthetisierte (o)-Aminobenzylmethylamin.

0.0364 g Substanz. CO_2=0.0935 g H_2O=0.0293 g

$C_8H_{12}N_2$ Ber.: C=70.54% H=8.88%

Gef.: C=70.05% H=9.00%

Chlorhydrat:

Es wird mit ätherischer Salzsäure als weiße Kristalle gefällt, die, nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol, bei 219° bis 220° schmelzen. Mit dem Chlorhydrat des (o)-Aminobenzylmethylamins ergab sich ein Mischschmelzpunkt von 219°.

1. Chlormethylierung von (o)-Kresolmethyläther.

Die Mischung von 15 g (1 Mol) (o)-Kresolmethyläther mit 4.9 g (1.3 Mol) Formaldehyd in 37%iger wässriger Lösung und 75 g konzentrierter Salzsäure wurde, unter kräftigem Turbinieren und Durchleiten eines Salzsäuregasstromes, sieben Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Es resultierte ein klebriges Reduktionsprodukt, das, nach Zusatz von Wasser, in Äther aufgenommen wurde. Um möglichst alle Salzsäure zu entfernen, wurde die Aetherlösung mehrmals mit Wasser, Sodalösung und wiederum mit Wasser durchgeschüttelt. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb als Rückstand ein braunes Oel, das sich bei der Destillation, auch im Hochvakuum zersetzte. Um die Menge des Umsetzungsproduktes bestimmen zu können, wurde das Reaktionsprodukt mit 35 g (4 Mol) Diäthylamin sechs Stunden am Rückfluß auf dem Wasserbade erwärmt, dabei schied sich das Chlorhydrat des Diäthylamins als weiße Kristallmasse ab. Die mit wässriger Salzsäure versetzte Reaktionsmasse wurde ausgeäthert. In der Aetherlösung befanden sich 0.15 g (=1%) nicht umgesetzten (o)-Kresolmethyläthers. Aus der salzsauren Lösung der Chlorhydrate schied sich beim Versetzen mit Alkali eine Base ab, die, zur vollständigen Entfernung überschüssigen Diäthylamins, im Vakuum auf 50° erwärmt wurde. Menge: 20.4 g (90.05%).

0.0269 g Substanz. p=751 mm t=24° v=1.66 cm³
$C_{13}H_{21}ON$ Ber.: 6.76% N
Gef.: 7.01% N

3 g der Base wurden der Destillation unterworfen. Bei 150°—155° unter 0.2 mm gingen 2.4 g (80%) als braune, klare Flüssigkeit über. Als Rückstand verblieben 0.6 g eines undestillierbaren braunen Produktes.

0.0254 g Substanz. p=750 mm t=23° v=1.42 cm³
$C_{13}H_{21}ON$ Ber.: 6.76% N
Gef.: 6.60% N

0.0319 g Substanz. CO_2=0.0878 g H_2O=0.0294 g
$C_{13}H_{21}ON$ Ber.: C=75.30% H=10.21%
Gef.: C=75.06% H=10.31%

Pikrat:
Es wird aus der ätherischen Lösung der Base mit ätherischer Pikrinsäure als gelbes Oel gefällt, das, trotz mehrmaligem Umlösen aus Alkohol und Aether, nicht fest wird.

Jodmethylat:
Durch Zusammengeben der Base mit einigen Tropfen Jodmethylat entsteht nach 24-stündigem Stehen ein zähes gelbes Oel; Um-

fällen aus Alkohol mit Aether. Nach dem Verreiben mit trocknem Aether, festes gelbes Pulver, das bei 149°—150° schmilzt.

0.0262 g Substanz. AgJ=0.0174 g
$C_{14}H_{24}ONJ$ Ber.: J=36.35%
Gef.: J=35.90%

a. Reduktion der Chlormethylverbindung.

10 g der Chlormethylverbindung wurden mit der Suspension von 23 g Zinkstaub in 100 ccm 20%iger Natronlauge sechs Stunden auf dem Wasserbade turbiniert. In dem ätherischen Auszug der Flüssigkeit befand sich ein hellgelbes, halogenfreies Oel, das unter 0.3 mm bei 74°—78° überging. Ausbeute: 5.2 g (65%).

0.0246 g Substanz. CO_2=0.0714 g H_2O=0.0198 g
$C_9H_{12}O$ Ber.: C=79.36% H=8.88%
Gef.: C=79.16% H=9.00%

2 g davon wurden sechs Stunden lang im Druckrohr mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure auf 150° erhitzt. Aether entzog dem Bombeninhalt eine braune Flüssigkeit, die sich vollkommen in Alkali löste und bei 88°—92° (0.5 mm) siedete. Im Kältegemisch erstarrte sie zu hellgelben Kristallen, die bei 27° schmolzen. (Smp. des asym. Xylenols bei 26°—27°). Ausbeute: 1.5 g (85%).

0.0262 g Substanz. CO_2=0.0756 g H_2O=0.0194 g
$C_8H_{10}O$ Ber.: C=78.64% H=8.25%
Gef.: C=78.70% H=8.28%

Zur Bestätigung der Identität wurde das Phenol nach Schotten-Baumann benzoyliert. Die weißen, glänzenden Kristallplättchen zeigten nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol den Smp. von 38°. (Smp. laut Literatur 38°).

2. Chlormethylierung von (o)-Kresoläthyläther.

15 g (o)-Kresoläthyläther wurden, unter den gleichen Bedingungen wie im vorhergehenden Versuch mit 4.5 g Formol (1.3 Mol) in 37%iger wässriger Lösung und 70 g konzentrierter Salzsäure, sieben Stunden auf dem Wasserbade unter Durchleiten von Salzsäuregas turbiniert. Der Aetherauszug wurde nach den, im vorhergehenden Substrat gemachten Erfahrungen, direkt mit 40 g (5 Mol) Diäthylamin umgesetzt, und durch Ausäthern 6 g (=40%) des Ausgangsproduktes zurückerhalten. (Siedepunkt: 188°—190° unter Normaldruck). Aus der salzsauren Lösung schied sich beim Versetzen mit Alkali ein basisches Oel ab. Nach dem Vertreiben des überschüssigen Diäthylamins bei 50° im Vakuum, verblieben 14 g (58%) eines gelben, zähen Oeles.

Bei der Destillation von 3 g der Base gingen bei 168°—174° unter 0.2 mm 2.25 g als hellgelbes Oel über.

0.0277 g Substanz. p=758 mm t=24° v=1.50 cm³
$C_{14}H_{23}ON$ Ber.: 6.33% N
Gef.: 6.28% N

0.0319 g Substanz. CO_2=0.0882 g H_2O=0.0294 g
$C_{14}H_{23}ON$ Ber.: C=75.95% H=10.48%
Gef.: C=75.41% H=10.31%

Jodmethylat:
Es bildet sich durch Zusammengeben der Base mit einigen Tropfen Jodmethyl. Beim Stehen über Nacht zähes gelbes Oel, das nach dem Umlösen aus Aether fest wird. Hellgelbes, hygroskopisches Pulver, das bei 152° sintert und bei 155°—156° schmilzt.

0.0301 g Substanz. CO_2=0.0873 g H_2O=0.0236g
$C_{15}H_{26}ONJ$ Ber.: J=34.95%
Gef.: J=34.48%

Die Konstitution entspricht wahrscheinlich der Verbindung, die durch Chlormethylierung von (o)-Kresolmethyläther erhalten wurde.

3. Chlormethylierung von (o)-Kresolphenyläther.

10 g (o)-Tolylphenyläther (Darstellung: Ullmann, Sponagel, A. 350, 87) wurden während sieben Stunden der Einwirkung von 6.6 g 37%iger wässriger Formaldehydlösung und 50 g konzentrierter Salzsäure, in schon beschriebener Weise, unter Durchleiten gasförmiger Salzsäure, unterworfen. Das in Aether aufgenommene Reaktionsprodukt wurde, da es sich nicht destillieren ließ, während fünf Stunden am Rückfluß mit 20 g (5 Mol) Diäthylamin erhitzt. Beim Versetzen mit Alkali schied sich aus der salzsaure Lösung ein basisches Oel ab, aus dem bei 50° im Vakuum das überschüssige Diäthylamin entfernt wurde; als Rückstand verblieben 7.1 g (48%) Base.

0.0287 g Substanz. p=750 mm t=24° v=1.48 cm³
$C_{18}H_{23}ON$ Ber.: 5.20% N
Gef.: 5.84% N

Das der Destillation unterworfene Umsetzungsprodukt der Chlormethylverbindung mit Diäthylamin ging unter 0.2 mm bei 172° bis 178° als klares, schwach gelbes Oel über. Menge: 6.5 g.

0.0301 g Substanz. CO_2=0.0873 g H_2O=0.0230 g
$C_{18}H_{23}ON$ Ber.: C=80.24% H=8.61%
Gef.: C=79.90% H=8.77%

Jodmethylat:

Durch Zusammengeben der Base mit einigen Tropfen Jodmethyl. Beim Stehen über Nacht braunes Oel, das durch mehrmaliges Umlösen aus Alkohol und Aether fest wird. Das hellgelbe, hygroskopische Pulver schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Chloroform bei 173°—174°.

0.0289 g Substanz. AgJ=0.0164 g

$C_{19}H_{23}ONJ$ Ber.: J=30.95%

Gef.: J=30.67%

Zur Ermittlung der Konstitution wurde die Substanz der Oxydation unterworfen. 0.8 g der Base wurden im Druckrohr mit 8 g Salpetersäure, die mit 16 g Wasser verdünnt waren, fünf Stunden auf 160° erhitzt. Die im Rohr sich befindenden hellgelben Kristalle wurden von der gelben Flüssigkeit abfiltriert, und letztere auf dem Wasserbade eingedampft. Es verblieben 0.2 g eines gelben, stickstoffhaltigen Pulvers. Die auf dem Filter zurückgebliebenen Kristalle (stickstoffrei) zeigten nach dem Umkristallisieren aus viel Ligroin den Smp. 304°. Menge: 0.25 g.

0.0262 g Substanz. CO_2=0.0675 g H_2O=0.0081 g

$C_{14}H_{10}O_5$ Ber.: C=65.10% H=3.91%

$C_{14}H_8O_4$ Ber.: C=69.99% H=3.36%

Gef.: C=70.26% H=3.50%

Oxydation mit Chromsäure:

In die siedende Lösung von 1,5 g 80%iger Chromsäure in 20 ccm Eisessig wurden langsam 2 g der Base eingetragen, und bis zur vollkommenen Umsetzung der Chromsäure erhitzt. Beim Versetzen mit Wasser trat Trübung auf. Nach vierstündigem Stehen hatte sich am Boden des Gefäßes ein klebriges Produkt abgesetzt, das mehrmals in Sodalösung gelöst und, nach dem Filtrieren, mit Salzsäure wieder ausgefällt wurde. Die so erhaltenen Kristalle wurden aus siedendem Wasser umkristallisiert. Das weiße Kristallpulver zeigte den Smp. 221°—222°.

4.672 mgr Substanz. CO_2=1.092 mgr H_2O=1.428 mgr

$C_{14}H_{10}O_5$ Ber.: C=69.98% H=3.36%

Gef.: C=69.83% H=3.42%

4. Chlormethylierung von (o)-Methoxyäthylbenzol.

Bei der Darstellung von Cumaran wurde (o)-Oxyäthylbenzol als Nebenprodukt erhalten. Das durch Methylierung daraus gewonnene (o)-Methoxyäthylbenzol — 14 g — wurde mit 11.2 g 37%iger wässriger Formaldehydlösung und 70 g konzentrierter Salzsäure sieben Stunden lang auf dem Wasserbade mit gasförmiger Salzsäure behandelt. Das in Aether aufgenommene

Reaktionsprodukt wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels, sofort mit 40 g (5.5 Mol) Diäthylamin in üblicher Weise umgesetzt. Durch Ausäthern wurden nach dem Versetzen mit Salzsäure 5.5 g (=39%) des Ausgangsproduktes wiedergewonnen. Aus der salzsauren Lösung der Chlorhydrate wurde durch Alkali 13.3 g (=58.6%) Base, die unter 0.3 mm bei 128°—134° als farblose Flüssigkeit überdestillierte, erhalten.

0.0245 g Substanz. p=750 mm t=23° v=1.44 cm³
$C_{14}H_{23}ON$ Ber.: 6.33% N
Gef.: 6.69% N

0.0271 g Substanz. CO_2=0.0754 g H_2O=0.0255 g
$C_{14}H_{23}ON$ Ber.: C=75.95% H=10.48%
Gef.: C=75.88% H=10.52%

Jodmethylat:

Durch Zusammengeben der Base mit einigen Tropfen Jodmethyl. Nach 24-stündigem Stehen zähes gelbes Oel, das beim Verreiben mit trocknem Aether fest wird. Das hellgelbe, hygroskopische Pulver zeigt nach dem Umkristallisieren aus wenig absolutem Alkohol den Smp. 173°—174°.

0.0382 g Substanz. AgJ=0.0244 g
$C_{15}H_{26}ONJ$ Ber.: J=34.95%
Gef.: J=34.53%

5. Chlormethylierung von Cumaran.

Unter Durchleiten von gasförmiger Salzsäure wurden 7 g Cumaran mit 7.5 g (1.3 Mol) wässriger Formaldehydlösung und 35 g konzentrierter Salzsäure während sieben Stunden auf dem Wasserbade behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde in Aether aufgenommen und sofort, nach Entfernen desselben, mit 21 g Diäthylamin (5 Mol) sechs Stunden lang am Rückfluß erwärmt. Nach dem Versetzen mit Salzsäure ließen sich durch Ausäthern der sauren Lösung 1.8 g (25.7%) des nicht umgesetzten Cumarans zurückgewinnen. Durch Versetzen der Lösung der Chlorhydrate mit Alkali wurde die Base in Freiheit gesetzt, die von überschüssigem Diäthylamin durch Erwärmen im Vakuum befreit wurde. Es verblieben 7 g (60.2%) tertiärer Base. 2 g davon wurden unter 0.2 mm der Destillation unterworfen. Bei 102°—109° ging 1 g als schwachgelbe Flüssigkeit über, während 1 g als braunes Oel zurückblieb, das sich bei weiterem Erhitzen zersetzte.

0.0233 g Substanz. p=751 mm t=24° v=1.50 cm³
$C_{13}H_{19}ON$ Ber.: 6.83% N
$C_{18}H_{30}ON_2$ Ber.: 9.65% N
Gef.: 7.31% N

0.0273 g Substanz. CO_2=0.0759 g H_2O=0.0232 g
$C_{13}H_{19}ON$ Ber.: C=76.04% H= 9.33%
$C_{18}H_{30}ON_2$ Ber.: C=74.42% H=10.42%
Gef.: C=75.83% H= 9.48%

Jodmethylat:
Durch Zusatz von einigen Tropfen Jodmethyl zur Base. Nach längerem Stehen erhielt man ein braunes Oel, das mit trocknem Aether verrieben wurde. Das entstandene hellgelbe Kristallpulver wurde, nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol und Aether, nochmals mit trocknem Aether verrieben, es zeigte den Smp. 196° bis 197°.

0.0234 g Substanz. AgJ=0.0157 g
$C_{14}H_{22}ONJ$ Ber.: J=36.57%
Gef.: J=36.27%

6. Chlormethylierung von Chroman.

15 g des durch Reduktion von Cumarin erhaltenen Chromans wurden mit 12 g (1.3 Mol) 37%iger wässriger Formaldehydlösung und 75 g konzentrierter Salzsäure sieben Stunden lang, unter Durchleiten gasförmiger Salzsäure, auf dem Wasserbade behandelt. Beim Versetzen mit Wasser schied sich das Reaktionsprodukt als feste, glasartige Masse ab. 3 g derselben wurden mit 30 g (9 Mol) Diäthylamin versetzt und neun Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Versetzen mit Salzsäure gelang es durch Ausäthern 0.1 g unumgesetztes Chroman zurückzuerhalten. Aus der salzsauren Lösung schied sich, beim Versetzen mit Alkali, die freie Base nicht ab. Das durch Extraktion, mit Hilfe eines Chloroform-Alkoholgemisches, erhaltene Produkt zersetzte sich bei der Destillation im Hochvakuum. Das ganze Verhalten der Substanz deutete darauf hin, daß irgendwelche kompliziertere Veränderungen stattgefunden haben.

7. Chlormethylierung von Xanthen.

11 g Xanthen wurden mit 8 g 37%iger wässriger Formaldehydlösung und 55 g konzentrierter Salzsäure in der üblichen Weise mit gasförmiger Salzsäure auf dem Wasserbade behandelt. Nach siebenstündiger Reaktionsdauer wurde der Versuch abgebrochen. Beim Erkalten wurde das Reaktionsprodukt fest; dasselbe wurde nach dem Trennen der salzsauren Flüssigkeit mit Aether extrahiert. Dabei blieben 0.12 g eines schwach halogenhaltigen Pulvers ungelöst. Nach dem Umkristallisieren aus wenig Alkohol zeigten die weißen Kristalle den Smp. 182°—183°.

0.0293 g Substanz.	CO_2=0.0924 g	H_2O=0.0138 g
$C_{28}H_{20}O_2$	Ber.: C=86.56%	H=5.19%
$C_{14}H_{11}OCl$	Ber.: C=72.87%	H=4.81%
	Gef.: C=86.01%	H=5.27%

Nach dem Verdampfen der Aetherlösung wurden 12 g eines, bei 79° schmelzenden, gelbgrünen Chlormethylproduktes isoliert. Dasselbe spaltete beim Stehen an der Luft Salzsäuregas ab. 2 g davon wurden mit 6 g Diäthylamin behandelt. Durch Ausäthern der Lösung der Chlorhydrate wurden 1.3 g (65%) Xanthen zurückerhalten. Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Alkali erhielt man 0.9 g (27%) der tertiären Base, einem gelben Oel, das unter 0.5 mm bei 216°—220° siedete.

0.0316 g Substanz.	p=750 mm	t=24° v=1.47 cm³
$C_{18}H_{21}ON$	Ber.: 5.24% N	
	Gef.: 5.27% N	

0.0246 g Substanz.	CO_2=0.0728 g	H_2O=0.0177 g
$C_{18}H_{21}ON$	Ber.: C=80.85%	H=7.92%
	Gef.: C=80.71%	H=8.05%

Jodmethylat:

Durch Zusammengeben der Base mit einigen Tropfen Jodmethyl. Nach 24-stündigem Stehen zähes gelbes Oel, das nach mehrmaligem Umfällen aus Alkohol und Aether fest wird. Das gelbe Pulver sintert, nach dem Verreiben mit trocknem Aether, bei 105° und schmilzt bei 110°—111°.

0.0302 g Substanz.	AgJ=0.0172 g
$C_{19}H_{24}ONJ$	Ber.: J=30.79%
	Gef.: J=31.03%

Lebenslauf.

Am 8. Oktober 1908 wurde ich, Hermann Spänig, als Sohn des Max Spänig und dessen Ehefrau Auguste, geb. Aumüller, in Mainz geboren. Nach Besuch der dortigen Volksschule besuchte ich die Oberrealschule, die ich mit der Reife für Unterprima verließ. Nachdem ich in mehreren Betrieben als Volontär tätig war, besuchte ich ab Wintersemester 1927 die Technische Hochschule in Darmstadt als außerordentlicher Studierender der Abteilung für Maschinenbau. Im Sommersemester 1928 begann ich daselbst mit dem Studium der Chemie. Ostern 1929 bestand ich die Reifeprüfung an der Oberrealschule zu Mainz.

Das erste Verbandsexamen legte ich im Frühjahr 1933 in Darmstadt ab, das zweite im Juli 1934 am Chemischen Institut der Universität Frankfurt. Im Sommer des gleichen Jahres begann ich unter Leitung des Herrn Professor Dr. J. v. Braun vorliegende Doktorarbeit. Ihm sei auch an dieser Stelle für die wesentliche Förderung der Arbeit gedankt.

Meine Lehrer waren:
in Darmstadt: Wöhler, Moldenhauer, Finger, Berg, Schöpf, Rau, Oehlkers und Bramesfeld.
in Frankfurt: v. Braun, Borsche, Bethe, Bonhoefer und Embden.